cis- und trans-1-Methylcyclopentanol-2 und die Alkoholyse ihrer Toluolsulfonsäureester

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Eugen Mögle

aus Kornwestheim

1962

7138

cis- und trans-1-Methylcyclopentanol-2 und die Alkoholyse ihrer Toluolsulfonsäureester

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Eugen Mögle

aus Kornwestheim

1962

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 16.Nov.1961

Dekan:	Professor Dr. W. Braunbek
1. Berichterstatter:	Professor Dr. W. Hückel
2. Berichterstatter:	Professor Dr. E. Graf

Meinem hochverehrten Lehrer
Herrn Professor Dr.W.Hückel
möchte ich an dieser Stelle für seine
vielseitigen Anregungen, seine Unterstützung
und sein stetes Wohlwollen herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549607_0071

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Zusammenfassung 1

Theoretischer Teil

Darstellung der reinen cis- und trans-1-Methyl-cyclopentanole-2

a) Darstellung über den Cyclopentanoncarbonsäure-äthylester 4

b) Darstellung über das Cyclopentandion 4

Analyseverfahren der isomeren Alkohole 5

Reduktionen

1. mit Na in feuchtem Äther 7
2. mit Aluminiumisopropylat 8
3. Katalytische Reduktionen 9

   a) mit Raney-Nickel unter Druck im Autoklaven 9

   b) mit Platinmohr in Eisessig/Salzsäure 9

4. mit Lithiumaluminium-Hydrid 9

Alkoholyse der Toluolsulfonate aus cis- und trans-1-Methylcyclopentanol-2 11

1. Kinetische Messungen 11
2. Solvolyse im Großansatz 13
3. Diskussion der Solvolyseergebnisse 15

Darstellung der Methyläther von cis- und trans-1-Methylcyclopentanol-2, sowie von 1-Methylcyclopentanol-1 18

Darstellung von Δ_1- und Δ_2- Methylcyclopenten 19

Experimenteller Teil

Methylcyclopentanon und seine Reduktionen 20

Darstellung des Ketons 20

A) Ausgehend vom Adipinsäurediäthylester 20

a) Adipinsäurediäthylester 20
b) Cyclopentanoncarbonsäureäthylester 20
c) 1-Methylcyclopentanoncarbonsäureäthylester 21
d) Methylcyclopentanon 22

B) Darstellung des Ketons über das Cyclopentandion 22

a) Chlorierung von Cyclopentanon zu 2-Chlor-cyclopentanon 23
b) Cyclopentandion 1,2 23
c) Methylcyclopentenon 24
d) Methylcyclopentanon 24

Reduktionen des Methylcyclopentanons 25

1. Mit Na in feuchtem Äther 25

2. Nach Meerwein-Ponndorf-Verley in Al-Isopropylat 26

3. Katalytische Reduktionen 27

a) Reduktion mit Raneynickel im Autoklaven 27
b) Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig/Salzsäure 27

4. Reduktionen mit $LiAlH_4$ 28

a) Mit $LiAlH_4$ aus LiH und $AlBr_3$ bei -20° 29
b) Mit $LiAlH_4$- Pulver der Fa. Merck 29

1. bei Zimmertemperatur 29
2. bei -25° 29

Präparative Darstellung der reinen cis- und trans-o-Methylcyclopentanole 30

A) Cis-Methylcyclopentanol über das saure Phthalat 30

a) Darstellung des sauren Phthalats 30
b) Verseifung des Phthalats 31

B) trans-Methylcyclopentanol über das 3,5 Dinitrobenzoat 31

a) Darstellung des 3,5 Dinitrobenzoats 32
b) Umkristallisationen 32
c) Verseifung des 3,5 Dinitrobenzoats 32
d) IR- Spektren der reinen 1-Methylcyclopentanole-2 33

C) Reindarstellung der isomeren Alkohole durch Destillation von Gemischen über eine Drehbandkolonne 34

Tabelle zur 1. Destillation 35
Tabelle zur 2. Destillation 36

Alkoholyse der Toluolsulfonate des cis- und trans-o-Methylcyclopentanols 38

1. Darstellung der Tosylate 38

a) Cis-Tosylat 38
b) trans-Tosylat 38

2. Kinetik der Äthanolyse der Tosylate von cis- und trans-o-Methylcyclopentanol 39

a) Meßtechnik 39
b) Bestimmung der Gesamtreaktion 39
c) Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 40
d) Aktivierungsenergie 40
e) Bestimmung der in der Teilreaktion gebildeten Olefine durch Titration mit Kaufmannlösung 41

Tabelle I: Alkoholyse des cis-Tosylats in Äthanol bei 30° 42

Tabelle II: Alkoholyse des cis-Tosylats in Äthanol bei 40° 43

Tabelle III: Alkoholyse des trans-Tosylats in Äthanol bei 30° 44

Tabelle IV: Äthanolyse des trans-Tosylats in Äthanol bei 40° 45

Präparative Untersuchungen über eine mögliche Umlagerung des cis-Tosylats in das trans-Tosylat 46

3. Methanolyse im Großansatz unter Zusatz von $CaCO_3$ 46

Gaschromatographische Analyse der Methanolyse-Reaktionsprodukte 47

Gaschromatogramme:
der Cycloolefingemische 48
der Vollanalysen der Großansätze 51

Darstellung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe 52

1. Tertiär. Methylcyclopentanol 52

2. Δ_1- Methylcyclopenten 53

3. Δ_2- Methylcyclopenten 53

a) Cyclopentadien 54
b) 1-Chlor-Cyclopenten-2 54
c) Methylmagnesiumbromid 55
d) Δ_2- Methylcyclopenten 55

Darstellung der Methyläther der 1-Methylcyclopentanole-2 und 1-Methylcyclopentanols-2 55

a) Diazomethanlösung 56
b) Methyläther des tertiär. Alkohols 57
c) Methyläther des trans-Alkohols 57
d) Methyläther des cis-Alkohols 57

Bestimmung der Viskositäten des cis- und trans-1-Methylcyclopentanols-2 58

Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der 1-Methylcyclopentanole-2 59

Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der o-Methylcyclohexanole 60

Vergleich der physikalischen Konstanten der 1-Methylcyclopentanole und-hexanole-2 61

Schmelzpunktsdiagramm der p-Nitrobenzoate der 1-Methylcyclopentanole-2 61

Einleitung

Vorliegende Arbeit befaßt sich im Rahmen einer Reihe entsprechender Arbeiten W. Hückels[1) 2)] mit der Bildung stereoisomerer Alkohole und der Alkoholyse ihrer Toluolsulfonate.

Die Feststellung von Umland und Jefraim[3)], daß von Hückel und Sauerland[4)] bei der Solvolyse des cis-1-Methylcyclopentyl-Tosylates-2 nicht, wie ursprünglich angenommen, von reinem cis-Alkohol, sondern von einem etwa 40 % trans-Form enthaltenden Alkoholgemisch ausgegangen worden war, gab den Anstoß zu dieser Arbeit.

Zuerst waren in größeren Mengen die sterisch reinen isomeren 1-Methylcyclopentanole-2 darzustellen. Daneben war die Stereospezifität verschiedener Reduktionsmittel am Beispiel des o-Methylcyclopentanons zu untersuchen. Zum dritten sollte zu den von W. Hückel[5)] schon lange begonnenen Arbeiten über die Solvolyse ein Beitrag geleistet werden. Dazu waren neben der kinetischen Verfolgung der Alkoholyse der p-Toluolsulfonester des cis- und trans-Methylcyclopentanols-2 besonders die Reaktionsprodukte der Solvolyse der Tosylate im Großansatz zu untersuchen.

Die bei der Umsetzung zu erwartenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe Δ_1 - und Δ_2-Methylcyclopenten - sowie die Methyläther von cis- und trans-Methylcyclopentanol-2 und des 1-Methylcyclopentanols-1 mußten dargestellt und Verfahren zu ihrer quantitativen Analyse in Gemischen ausgearbeitet werden.

---

1) W.Hückel, M.Maier, E.Jordan und W.Seeger, Liebigs Ann. Chem. 616, 46 (1958).

2) W.Hückel, Beiträge zur Konstellationsanalyse III, Liebigs Ann.Chem. 624, 142-255 (1959).

3) J.B.Umland u. M.J.Jefraim, J.Amer.chem.Soc. 78, 2788 (1956).

4) W.Hückel und J.D.Sauerland, Liebigs Ann.Chem.592, 190 (1955).

5) W.Hückel und E.Goth, Ber.dtsch.chem.Ges. 58, 447 (1925).

Der cis-Alkohol wurde in dieser Arbeit erstmals in größerer Menge rein dargestellt.

Der sterische Verlauf der Reduktionen entsprach den Skitaschen Regeln: Die katalytische Hydrierung in saurer Lösung ergab hauptsächlich die cis-Form, während bei der alkalischen Reduktion (mit Natrium) fast nur das trans-Isomere gebildet wurde.

Die Reduktionen mit Aluminiumisopropylat ergaben, entsprechend der neuerdings von W. Hückel[6] aufgestellten Regel, ein Überwiegen der cis-Form, wogegen bei den Hydrierungen mit Lithium-Aluminium-Hydrid - übereinstimmend mit Barton[7] - hauptsächlich der thermodynamisch stabilere trans-Alkohol entstand.

Die Solvolyse des cis-Tosylats verlief etwa 3 Mal so rasch wie die der trans-Form. Es entstanden dabei nebeneinander Methyläther der Methylcyclopentanole als Hauptprodukte, sowie ungesättigter Kohlenwasserstoff. In Methanol wurde mehr Äther gebildet als in Äthanol.

Die Aktivierungsenergien sind für beide Isomeren etwa gleich groß. Die Ätherbildung bei der Solvolyse 2-alkylierter Cyclopentyltosylate wurde erstmalig auf ihren sterischen Verlauf hin untersucht. Sie lieferte nicht nur unter normaler Substitution gebildeten sekundären, sondern auch tertiären Äther. Außer dem tertiären Äther wurden sonst keine Umlagerungsprodukte, auch keine Kohlenwasserstoffe mit exocyclischer Doppelbindung, festgestellt.

Beim cis-Tosylat verläuft die Ätherbildung fast nur unter Walden'scher Umkehrung. Der Kohlenwasserstoff wird hauptsächlich unter trans-Abspaltung - zum tertiären Kohlenstoff hin - gebildet. Es fanden sich über 90 % Δ_1-Methylcyclopenten im Cyclo-Olefingemisch.

---

6) S. Anmerkung 1.

7) D.H.R.Barton, J.chem.Soc. (London) 1027 (1953).

Beim trans-Isomeren war die ausschließliche Bildung von Δ_1-Methylcyclopenten (unter cis-Abspaltung) auffallend.

Die Substitution unter Konfigurationserhaltung übertrifft hier die unter Walden'scher Umkehrung eintretende um die Hälfte. Mit 56 % war der Anteil des tertiären Äthers an der Gesamtreaktion überraschend hoch. Damit war die anomale Substitution - zusammen mit der cis-Abspaltung zum Δ_1-Cycloolefin - zur Hauptreaktion geworden.

Theoretischer Teil

Darstellung der reinen cis-und trans-1-Methylcyclopentanole-2

Das trans-Isomere war schon von Hückel und Sauerland[8], von Turner[9] sowie von Umland und Jefraim[10] rein dargestellt worden.

Der cis-Alkohol war bisher nur von Hückel und Sauerland[8] - über das p-Aminobenzoat - und von Umland und Jefraim[10] durch Umsetzung des trans-Tosylats mit Kaliumacetat in Essigsäureanhydrid dargestellt worden.

In dieser Arbeit wurde zur Gewinnung der reinen isomeren Alkohole wie folgt vorgegangen:

Das Keton wurde durch Hydrierung in cis- bzw. trans-reiche Gemische der isomeren Alkohole überführt und daraus durch Umkristallisieren eines geeigneten Esters oder durch sorgfältige Fraktionierung über eine Drehbandkolonne die reinen Isomeren erhalten.

Darstellung des 1-Methylcyclopentanons-2

a) Wie bei Hückel und Sauerland[8] wurde Adipinsäure zum Adipinsäurediäthylester verestert und der Adipinsäureester einer Dieckmann-Kondensation unterworfen. Die Natriumverbindung des entstandenen Cyclopentanoncarbonsäure-äthylesters wurde mit Dimethylsulfat zum Methylcyclopentanoncarbonsäure-äthylester umgesetzt und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zum 1-Methylcyclopentanon-2 decarboxyliert.

b) Der zweite Weg zum Keton führte über das Cyclopentandion-1,2; er wurde aber präparativ nicht genutzt, weil er sich aus-

---

8) S. Anmerkung 4.

9) R.B.Turner, J.Amer.chem.Soc. 72, 878 (1950).

10) S. Anmerkung 3.

beutemäßig als wesentlich unvorteilhafter erwies. Bei der Darstellung wurde entsprechend wie bei der des 2-Iso-Butoxy-Cyclopentenon-2[11] vorgegangen.

Cyclopentanon wurde zum 1-Chlorcyclopentanon-2 chloriert, mit Eisen-3-chlorid zum 1-Cyclopentandion-2 oxydiert und das Diketon einseitig mit Methylmagnesiumbromid zum 1,2-Methyl-cyclopentenon grignardiert. Das entstandene Cyclopentenon wurde mit einem Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator in der Schüttelente zum gesättigten 1-Methylcyclopentanon-2 hydriert.

Reinigung der Alkoholgemische

Durch Reduktion des Ketons mit Raney-Nickel oder mit Platinmohr- Eisessig-Salzsäure wurden die an cis-Alkohol reichsten Gemische erhalten.

Die Reindarstellung des cis-Methylcyclopentanols-2 erfolgte durch Umkristallisieren des sauren Phthalats bis zur Schmelzpunktskonstanz mit nachfolgender Verseifung oder durch langsame Destillation eines cis-reichen Gemisches über eine Drehbandkolonne.

Das trans-Isomere fällt bei der Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther zu etwa 90 % an. Es wurde durch Kristallisation des 3,5-Dinitrobenzoats bis zur Schmelzpunktsreinheit und anschließende Verseifung, sowie durch Destillation einer transreichen Mischung über eine Drehbandkolonne gereinigt.

Analysenverfahren für die stereoisomeren Alkohole

Zur Analyse der bei den Reduktionen entstandenen Alkoholgemische war das von Umland und Jefraim[10] angefertigte Schmelzpunktsdiagramm der 3,5-Dinitrobenzoate nachzuprüfen. Hierbei konnten die von Umland und Jefraim[10] angegebenen Werte bestätigt werden.

---

11) M.E.Ansell und J.W.Ducker, J.Amer.chem.Soc.81,329 (1959).

Im späteren Teil der Arbeit stand ein Gaschromatograph der Fa. Perkin-Elmer zur Analyse der Alkoholgemische zur Verfügung. Mit den vorhandenen K-Säulen (Carbowachs 4000) konnte eine einwandfreie Isomerentrennung erzielt werden: Eingewogene Testgemische ergaben die Brauchbarkeit als quantitative Analysenmethode.

Zur nachträglichen Analyse der bei der Umsetzung der isomeren 1-Methyl-2-Amino-Cyclopentane mit salpetriger Säure von Hückel und Kupka[12] erhaltenen isomeren Alkoholgemische wurde außerdem ein Schmelzpunktsdiagramm der p-Nitrobenzoate aufgestellt. Durch das 'Schleppen' der Schmelzpunkte erwies sich dieses jedoch als für anal-ytische Zwecke ungeeignet. Eine nachträgliche Analyse der Kupka'schen[12] Gemische erschien andererseits aber auch deshalb wenig erfolgversprechend, weil hier mit einer Störung durch den tertiären Alkohol, aus dem leicht ein p-Nitrobenzoat (Schmp. 81°) entsteht, zu rechnen war. Daß das 1-Methylcyclopentanol-1 bei der Desaminierung der 1-Methylcyclopentylamine-2 gebildet wird, erscheint als sehr wahrscheinlich[13].

Reduktionen des 1-Methylcyclopentanons-2

Der sterische Verlauf der Hydrierungen bringt eine Bestätigung der Skita'schen Regel:

Bei Reduktionen in saurer Lösung ist bevorzugt die Bildung der cis-Form, bei alkalischen Reduktionen die überwiegende Entstehung der trans-Isomeren zu erwarten.

Im Falle des 1-Methylcyclopentanons-2 entstehen mit Platinmohr in Eisessig unter Zusatz von conc. Salzsäure 67 % cis-Alkohol. Die Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther liefert ein Isomerengemisch, das 90 % trans-Alkohol enthält.

---

12) W.Hückel und R.Kupka, Chem.Ber. 89, 1694 (1956).
13) Vgl. G.Ude, Diss. Tübingen, 1960.

Die Reduktion mit Raney-Nickel in Äthanol im Autoklaven, die etwa 72 % cis-Alkohol und damit 5 % mehr cis-Form ergibt als die Hydrierung im sauren Milieu, zeigt, daß schnell verlaufende Hydrierungen auch in neutraler Lösung mehr cis-Alkohol ergeben können, als Reduktionen im sauren Medium[14].

Bei den Reduktionen mit $LiAlH_4$ entsteht, in Übereinstimmung mit Barton[15] - bei sterisch wenig behinderten Ketonen - hauptsächlich das thermodynamisch stabilere trans-Isomere (75-83 %).

Die Reduktion nach Meerwein-Ponndorf-Verley mit Aluminiumisopropylat wirkt stereospezifisch unter Bevorzugung der cis-Form (55-58 %)[16]. Bei anderen orthosubstituierten Fünf[14][17]- und Sechsringketonen[18][19] entsteht wesentlich mehr cis-Isomeres.

1. Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther

Zur Reindarstellung des trans-Isomeren war von Turner[20] sowie Hückel und Sauerland[21] mit Natrium in Äthanol, von Umland und Jefraim[22] sowie Umland und Williams[23] mit Natrium in feuchtem Äther reduziert worden, wobei überwiegend trans-Alkohol entstand. Auch in dieser Arbeit wurde mit Natrium in feuchtem Äther reduziert und 90 % trans-Form erhalten.

---

14) Vgl. Martin Maier, Diss. Tübingen, 1959.

15) D.H.R.Barton, J.chem.Soc. (London), 1027 (1953).

16) J.B.Umland und B.W.Williams, J.org.Chem. 21, 1302 (1956) fanden bei der Reduktion mit Aluminiumisopropylat - unter leider nicht genau angegebenen Bedingungen - sogar einen Gehalt von 76 % cis-Alkohol.

17) G.Näher, Diss. Tübingen 1958.

18) A.Hubele, Diss. Tübingen 1959.

19) R.Neidlein, Diss. Tübingen 1958.

20) s. Anmerkung 9.

21) s. Anmerkung 4.

22) s. Anmerkung 3.

23) s. Anmerkung 16.

2. Reduktion nach Meerwein-Ponndorf-Verley mit Aluminiumisopropylat

Die Reduktion wurde mit destilliertem, quecksilberfreiem Aluminiumisopropylat zuerst innerhalb 18 Stunden zu Ende geführt und ergab einen Gehalt von 55 % cis-Alkohol.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Reaktion nach 7 Stunden sofort mit dem Aufhören der Azetonbildung abgebrochen; das Reaktionsprodukt enthielt 58 % cis-Alkohol.

Es tritt wahrscheinlich bei der langen Laufzeit der Reduktion unter Anwesenheit von Aluminiumisopropylat auch hier, wie beim Isopropylcyclopentanol[24], eine sekundäre Umlagerung der primär entstandenen cis-Form in die trans-Form, ein.

Der Anteil der cis-Form ist nach Jackmann, Macbeth und Mills[25] umso geringer, je schwächer die sterische Hinderung durch die Alkylgruppe ist. Bei der Reduktion des Isopropylcyclopentanons[24] wurden demgemäß 73 % cis-Alkohol und beim Cyclopentyl-Cyclopentanon[26] 73,5 % cis-Form gegenüber nur 55-58 % beim Methylcyclopentanon gefunden. Die sterische Hinderung macht sich auch bei der Reaktionsdauer bemerkbar: beim Methylcyclopentanon ist die Reduktion nach 7 Stunden, beim Isopropylcyclopentanon nach 12 und beim Cyclopentylcyclopentanon sogar erst nach 44 Stunden vollständig.

Bei kürzerer Reaktionszeit, bei der ein Teil des Ketons noch unreduziert bleibt, dürfte das Isomeren-Gemisch noch cis-reicher sein, wodurch sich vielleicht das Ergebnis von Umland und Williams[23], die keine Reaktionsdauer angeben, erklärt.

---

24) S. Anmerkung 17.

25) L.M.Jackman, A.Macbeth und J.A.Mills, J.chem.Soc. (London), 2641 (1949).

26) S. Anmerkung 14.

3. Katalytische Reduktionen

a) Reduktion mit Raney-Nickel unter Druck im Autoklaven

Die bei den Reduktionen mit Raney-Nickel anfallenden Gemische wurden zur Gewinnung des reinen cis-Alkohols verwendet. Alle durch Hydrierung unter Druck dargestellten Isomerengemische hatten einen Gehalt von über 70 % der cis-Form (70-73 %), obwohl mit verschiedenen Katalysatoren hydriert worden war.

Anscheinend verläuft die Hydrierung im Autoklaven sehr schnell, denn bei einer Reduktion, bei der nach 5 Stunden das Rührwerk des Autoklaven versagte, wurde der gleiche cis-Gehalt wie bei den übrigen Hydrierungen gefunden.

b) Reduktion mit Platinmohr in Eisessig/Salzsäure

Nach Vavon[27] entsteht bei der katalytischen Reduktion von orthosubstituierten Ketonen bevorzugt die cis-Form. In saurer Lösung soll mehr vom cis-Isomeren, als in neutraler Lösung, gebildet werden. Die Reduktion mit Raney-Nickel im Autoklaven lieferte jedoch um etwa 5 % mehr vom cis-Isomeren (72 %), als die Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig-Salzsäure mit 67 % cis-Alkohol. Es kann also umso mehr vom energiereicheren, labileren Isomeren entstehen, je größer die Hydrierungsgeschwindigkeit ist.

4. Reduktionen mit Lithium-Aluminiumhydrid

Nach D.H.R. Barton[28] führt die Reduktion mit Lithium-Aluminiumhydrid bei sterisch wenig gehinderten Ketonen überwiegend zum thermodynamisch stabileren Isomeren, was für die vorliegenden Experimente mit 75-84 % trans-Alkohol auch zutrifft.

---

27) G.Varon und A.Apchié, Bull.Soc.chim.France (4), 43,667 (1928).
28) S. Anmerkung 7.

Eine Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid der Fa. Merck A.G. bei -20° ergab einen cis-Gehalt von 22,5 %, eine zweite Reduktion bei Zimmertemperatur wies in Übereinstimmung mit Umland und Jefraim[28] einen Gehalt von 25 % der cis-Form auf.

Durch eine Reduktion mit frisch hergestelltem Lithiumaluminiumhydrid aus Lithiumhydrid und Aluminiumbromid (Ampullenpaar der Fa. Riedel-de Haen) sollte die Auswirkung eines Aluminiumbromidüberschusses auf die sterische Zusammensetzung des Reaktionsproduktes geprüft werden. (Obige Ampullen enthalten gewöhnlich einen Überschuß an Aluminiumbromid.) Das Gemisch zeigte jedoch einen Gehalt von 17,5 % cis-Alkohol. Dieses Ergebnis ist abweichend von anderen Versuchen[29], die bei einem Aluminiumbromidüberschuß immer eine Zunahme der cis-Form ergaben. Die beim Aluminiumbromid-Zusatz auftretenden Erscheinungen sind bisher nur schwer zu erklären[29].

Bedingungen und Ergebnisse der verschiedenen Reduktionen

Reduktionsverfahren		Gehalt an cis bzw.	trans-Form in %
Natrium in feuchtem Äther		10	90
Aluminium-Isopropylat		55-58	42-45
Raney-Nickel		72	28
Lithiumaluminiumhydrid, Merck	+20°	25	75
	-20°	22,5	77,5
Lithiumaluminiumhydrid, Riedel-de Haen	-20°	17,5	82,5

---

28) S. Anmerkung 3.

29) Vgl. W.Hückel und Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem. 616, 46 (1958).

Alkoholyse der Toluolsulfonate aus cis- und trans-1-Methyl-cyclopentanol-2

Der Einfluß der Konfiguration auf den Verlauf der Solvolyse der stereoisomeren 2-Methylcyclopentyltosylate wurde durch kinetische Messungen und durch Analyse der Solvolyseprodukte untersucht.

1. Kinetische Messungen

Der Ablauf der Reaktion wurde bei der Solvolyse in Äthanol kinetisch verfolgt. Durch potentiometrische Titration wurde der Gesamtumsatz ermittelt. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie wurden die Messreihen jeweils bei verschiedenen Temperaturen angesetzt. Außerdem wurde der in der Teilreaktion entstehende ungesättigte Kohlenwasserstoff durch Titration mit Kaufmannlösung quantitativ erfaßt. Dabei wurde nach Bestimmung des Gesamtumsatzes nur mit einem jeweiligen Überschuß von 20 % Brom gearbeitet. Es sollte damit verhindert werden, daß nach der Addition von Brom an eine Doppelbindung Bromwasserstoff abgespalten wird und erneut Bromaddition erfolgt. Diese ist nach Untersuchungen von G. Näher[30)31)] umso größer, je höher der Bromüberschuß ist. Auf diese Weise konnten verhältnismäßig einheitliche Titrationsergebnisse erzielt werden.

Ergebnisse der Meßreihen:

	k_{30}	k_{40}	$q^{x}_{30/40}$	Olefin[xx]
cis	$1{,}08.10^{-5}\,sec^{-1}$	$3{,}2.10^{-5}\,sec^{-1}$	20,4	40 %
trans	$1.06.10^{-6}\,sec^{-1}$	$3{,}22.10^{-6}\,sec^{-1}$	20,9	25 %

x Aktivierungsenergie q in Kcal.

xx Mittelwert bezogen auf den Gesamtumsatz.

---

30) S. Anmerkung 17.

31) S. Anmerkung 2.

Beim trans-Isomeren ergibt sich kein Gang in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, abgesehen von den üblicherweise auftretenden geringen Meßfehlern.

Dagegen trat bei der Solvolyse des cis-Tosylats vom Umsatz von 40 % an eine - bis jetzt noch nicht zu erklärende - deutliche Verlangsamung der Reaktion ein, obgleich zur Darstellung des Tosylats von gaschromatographisch völlig einheitlichem, aus schmelzpunktsreinem Phthalat hergestelltem cis-Alkohol ausgegangen worden war. Die angegebenen "Intervallkonstanten" wurden daher aus Meßwerten berechnet, bei denen noch kein Gang auftritt.

Nach einem Umsatz von etwa 40 % wurde die Solvolyse unterbrochen und das eingesetzte Toluolsulfonat schmelzpunktsrein zurückgewonnen. Die mit der Zeit fallende Konstante 1. Ordnung kann also nicht auf einer während der Solvolyse eintretenden Umlagerung von der cis- in die trans-Form - wie von Sauerland[32] diskutiert - beruhen.

Die Solvolyse der cis-Form lief etwa 10 Mal so schnell wie die der trans-Form. Der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten ist nur wenig größer als der an anderen stereoisomeren 2-substituierten Cyclopentanolen[33] beobachtete.

Verglichen mit dem nichtsubstituierten Cyclopentyltosylat reagiert das cis-Isomere doppelt so schnell. Dies ist auf die Reaktionsförderung[33] durch die cis-ständige Methylgruppe zurückzuführen. Wie zu erwarten, ist der Effekt bei der kleinen Methylgruppe nicht so groß, wie bei benachbarten Alkylen mit stärkerer Raumerfüllung[33].

Das trans-Tosylat reagiert, in Übereinstimmung mit dem Befund von Sauerland[32], erheblich langsamer als das Cyclopentyltosylat. Der Substituent in trans-Stellung scheint also die

---

32) S. Anmerkung 4.

33) Vgl. W. Hückel und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 624, 142-255 (1959).

Solvatation auf der dem sich ablösenden Rest gegenüberliegenden Seite zu hindern. Auch in diesem Fall ist die Wirkung verstärkt, wenn der Substituent größer ist[33].

Nicht vergleichbar sind die Solvolysegeschwindigkeiten der Cyclopentyltosylate mit denen der entsprechenden Cyclohexyltosylate, da die C-Atome auf der Rückseite des 5-Rings viel besser zugänglich sind als beim Sechs-Ring.

Die Aktivierungsenergie ist bei beiden Stereoisomeren etwa gleich. Das entspricht den Beobachtungen bei anderen stereoisomeren 2-substituierten Cyclopentyltosylaten[33]. Auffallend ist die im Vergleich zum Cyclopentyltosylat niedrige Aktivierungsenergie.

2. Solvolyse im Großansatz

Größere Mengen an cis- und trans-Tosylat wurden in absolutem Methanol umgesetzt und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte eingehend untersucht.

Durch Zusatz von Calciumcarbonat wurde die bei der Solvolyse freiwerdende p-Toluolsulfonsäure sogleich neutralisiert und damit säurekatalysierte Nebenreaktionen, wie Doppelbindungsverschiebungen und Anlagerungen des Lösungsmittels an die Doppelbindung, verhindert[34].

Die Reaktion wurde nach 10 Halbwertszeiten - errechnet aus den kinetischen Messungen unter Berücksichtigung der für Methanol und Äthanol unterschiedlichen Geschwindigkeiten[33)34] - abgebrochen und die Reaktionsprodukte in Petroläther aufgenommen. Durch vorsichtige Destillation über eine hohe Füllkörperkolonne wurde die Lösung so weit als möglich eingeengt. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte gaschromatographisch.

Die in Frage kommenden Methyläther und Methylcyclopentene waren zuvor synthetisiert worden. Durch gaschromatographische Vollanalyse konnten jeweils die Verhältnisse der Äther und Olefine untereinander sowie auch das Verhältnis Gesamtäther zu

---

34) S. Anmerkung 18.

Gesamtolefin bestimmt werden. Die gaschromatographische Analyse zusammengewogener Testgemische ergab die Brauchbarkeit der Gaschromatographie als sehr genaue Analysenmethode.

Die isomeren Methylcyclopentene waren erstmals von Shabtai, Herling und Gil-Av[35] über eine Silbernitratsäule getrennt worden. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß die Trennung von Δ_1 und Δ_2 -Methylcyclopenten auch mit anderen Säulen gelingt (siehe experimenteller Teil).

Ergebnisse der Großansätze

	Cyclo-Olefin		Äther		Cyclo-Olefine			Äther		
	%	Mol-%	%	Mol-%	%	Δ_1 %	Δ_2 %	% cis	% trans	% tert
cis	26	30	74	70	92	8		1,5	84,5	14
trans	17	20	83	80	100	-		12	18	70

Das Verhältnis Äther zu Olefin ist bei der Solvolyse in Methanol - verglichen mit der in Äthanol - zugunsten des Äthers verschoben (cis: 74:60 %, trans: 83:75 %). Der Grund hierfür ist in der geringeren Raumerfüllung des Methanolmoleküls zu sehen. Das kleine Methanolmolekül kann sich besser dem Tosylatmolekül nähern als das größere Äthanolmolekül. Die Solvolyse in Methanol verläuft daher schneller und unter größerer Bevorzugung des Substitutionsvorganges.

Die Zusammensetzung der Cyclo-olefine entspricht grundsätzlich den bei der Solvolyse der stereoisomeren 2-Isopropylcyclopentyltosylate festgestellten[33]. Bei diesen scheint auch die trans-Form ausschließlich Δ_1-Olefin, oder Umlagerungsprodukte derselben, zu ergeben. Aus dem cis-Isomeren entsteht anscheinend auch etwas Δ_2 -Olefin (vgl. Benzopersäuretitration der Reaktionsprodukte).

Eine Parallele ist in der Umsetzung der stereoisomeren 2-Methylcyclopentylamine mit salpetriger Säure zu sehen. Hückel

---

35) J.Shabtai, E.Herling und E.Gil-Av, J. of Chromatography 2, 406 (1959).

und Kupka[36] fanden im Produkt der Umsetzung des trans-Amins reines Δ_1-Methylcyclopenten. Aus dem cis-Amin entstand neben Δ_1-Olefin sichtlich auch viel Δ_2-Methylcyclopenten.

Der sterische Verlauf der Ätherbildung bei der Solvolyse von 2-Alkyl-Cyclopentyltosylaten wurde in dieser Arbeit erstmals untersucht. Außer tertiärem Äther wurden keine Umlagerungsprodukte - auch kein Kohlenwasserstoff mit exocyclischer Doppelbindung - festgestellt.

3. Diskussion der Solvolyseergebnisse

Ein Versuch zur Deutung der bei der Tosylatsolvolyse auftretenden Substitutions- und Abspaltungsreaktionen wurde kürzlich von A. Hubele[18] am Beispiel der 2-Methylcyclohexyltosylate unternommen. Die Ergebnisse bei den 2-Methylcyclopentyltosylaten könnte man ähnlich erklären.

Beim cis-Tosylat kann das Lösungsmittel - ebenso wie beim Cyclopentyltosylat - ungehindert an die Unterseite des Moleküls herantreten.

Die Bildung von etwa 60 % trans-Äther - bezogen auf die Gesamtreaktion - neben nur 1 % cis-Äther, ist die Folge. Es tritt also fast nur Waldensche Umkehrung auf. Die Substitution unter Erhaltung ist gering, da das cis-ständige Methyl diese hindert.

Darauf, daß die gute Angriffsmöglichkeit des Lösungsmittels an der Unterseite des Moleküls - neben der leichteren Jonisierbarkeit des in Nachbarstellung (cis-Stellung) zur Methylgruppe befindlichen Tosylatrestes - auch die größere Reaktionsgeschwindigkeit des cis-Tosylats gegenüber dem trans-Tosylat verständlich macht, wurde schon oben hingewiesen.

Die Kohlenwasserstoffbildung verläuft hauptsächlich unter trans-Abspaltung zum tertiären C-Atom und ergibt demgemäß

---

36) W.Hückel und R.Kupka, Chem.Ber. 89, 1694 (1956).

92 % (28 % der Gesamtreaktion) Δ_1 -Methylcyclopenten, während die 8 % Δ_2 -Methylcyclopenten vielleicht unter cis-Abspaltung entstehen. Die Methylgruppe bewirkt, neben bevorzugter Bildung von Δ_1 -Olefin, Wasserstoffwanderung zum tertiären C-Atom hin. Die dabei am tertiären C-Atom auftretende positive Ladung wird unter Bildung von tertiärem Äther (10 % der Gesamtreaktion) ausgeglichen. Damit sind 38 % der Gesamtreaktion auf die durch die Wirkung der Methylgruppe geförderte Wechselwirkung des Carbeniumions mit der C-H-Bindung am tertiären C-Atom zurückzuführen. Dies erklärt auch, daß weniger sekundärer Äther als beim Cyclopentyltosylat entsteht.

Das starke Überwiegen der Bildung von Δ_1 -Methylcyclopenten unter trans-Abspaltung erscheint überraschend, wenn man für den Cyclopentan-Ring voraussetzt, daß alle C-Atome in einer Ebene liegen. Es ist jedoch anzunehmen, daß für die Abspaltung und Wasserstoffwanderung die C-H-Bindung und die räumlich gerichtete positive Ladung in einer Ebene liegen müssen. Um dies zu erreichen, wird das schon etwas aus der Ringebene herausragende tertiäre C-Atom wahrscheinlich noch etwas mehr aus dieser herausgedreht[37]. Der Wasserstoff kommt dadurch in eine 'quasi-axiale' Lage und kann nun mit der ebenfalls senkrecht zur Ringebene ausgebildeten positiven Ladung (sofern das Carbenium-Ion eben ist) in Wechselwirkung treten.

Auch bei anderen cis-alkylierten Cyclopentyltosylaten trat vorwiegend trans-Abspaltung auf[33].

Beim trans-Isomeren macht die Abschirmung der Rückseite des Carbeniumions durch die Methylgruppe verständlich, daß die Substitution unter Walden'scher Umkehr nur gering ist (10 % der Gesamtreaktion) und etwas mehr Substitution unter Erhaltung (14 %) auftritt; Da die in Richtung der Kohlenstoff-Tosylat-Bindung sich ausbildende positive Ladung zunächst mit den benachbarten C-H-Bindungen in einer Ebene liegt, kann diese sogleich mit diesen in Wechselwirkung treten. Daß dies, wie beim

---

37) J.Weinstock, S.N.Lewis und F.G.Bordwell, J.Amer.chem.Soc. 78, 6072 (1956), schlossen aus den Verseifungsgeschwindigkeiten der Dibromide auf eine unplanare Form des Cyclopentan-Rings.

cis-2-Methylcyclohexyltosylat[18], nur in einer Richtung eintritt, läßt auf einen starken Einfluß der Methylgruppe schließen.

Im Reaktionsprodukt wurden 56 % - der Gesamtreaktion - tertiärer Äther und 20 % - der Gesamtreaktion - Δ_1 -Methylcyclopenten, aber kein Δ_2 -Olefin, gefunden. Dies zeigt, daß cis-Abspaltung und (cis-)Wasserstoffwanderung - zusammen 75 % der Gesamtreaktion - zur Hauptreaktion werden können.

Abschließend sollen die Solvolyseergebnisse der 1-Methylcyclopentyltosylate-2 mit den von A.Hubele[18] bei den 1-Methylcyclohexyltosylaten-2 erzielten, verglichen werden.

Solvolyse der Toluolsulfonate der 1-Methylcyclopentanole-2 und 1-Methylcyclohexanole-2 in Methanol:

Ring		Methyläther: Cycloolefin	Cycloolefin Δ_1 : Δ_2	Methyläther cis-2	Methyläther trans-2	Methyläther tertiär-1
6	cis	27 : 73	99 : 1	1	14	85
	trans	53 : 47	28 : 72	86	8	6
5	cis	74 : 26	92 : 8	1,5	84,5	14
	trans	83 : 17	100 : 0	12	18	70

Der Unterschied zwischen Fünf- und Sechsring ist am auffallendsten bei der zum tertiären Äther führenden anomalen Substitution, die beim Sechsring für das cis-Isomere, dagegen beim Fünfring für das trans-Isomere, zur Hauptreaktion wird.

Die normale Substitution verläuft, wie gewöhnlich, hauptsächlich unter Walden'scher Umkehrung. Nur beim trans-Methylcyclopentyltosylat überwiegt die Erhaltung der Konfiguration.

In der Kohlenwasserstoffbildung stimmen die cis-Isomeren mit fast ausschließlicher Bildung des Δ_1- Kohlenwasserstoffes überein. Dagegen unterscheiden sich die trans-Isomeren charakteristisch, indem beim Sechsring der Δ_2- Kohlenwasserstoff stark überwiegt, beim Fünf-Ring aber nur Δ_1- Methylcyclopenten gebildet wird.

Aus dem Vergleich folgt, daß man das Verhältnis der Konkurrenzreaktionen beim Fünf-Ring nicht, wie beim Sechsring, auf der Basis äquatorialer oder axialer Anordnungen verstehen kann. Sichere Aussagen über Stellungen von Substituenten am Cyclopentanring können aber auf Grund der bisher erzielten Solvolyseergebnisse nicht gemacht werden.

Dennoch ergab die quantitative Analyse der aus den stereoisomeren 1-Methylcyclopentyltosylaten-2 erhaltenen Reaktionsprodukte eine Anzahl aufschlußreicher neuer Beobachtungen, von denen vor allem das Ausmaß der cis-Abspaltung und cis-Wasserstoffwanderung unter Bildung tertiär. Äthers nochmals hervorgehoben sei.

Darstellung der Methyläther von cis- und trans-Methylcyclopentanol, sowie von 1-Methylcyclopentanol-1

Um bei der Äthersynthese eine Umlagerung der stereoisomeren Äther zu vermeiden, wurden diese nach Müller-Rundel[38] mit Diazomethan und Bortrifluorid als Katalysator dargestellt. Beim cis- und trans-1-Methyl-Cyclopentyl-Methyläther-2 konnte jeweils nur von 1 g sterisch einheitlichem Alkohol ausgegangen werden. Nach der Abtrennung des Äthers vom nicht umgesetzten Alkohol durch Chromatographie über eine Aluminiumoxyd-Säule blieb nur noch eine zur vergleichenden Gaschromatographie ausreichende Äthermenge. Der Methyläther des 1-Methylcyclopentanols-1 konnte trotz sterischer Hinderung in genügender Ausbeute gewonnen werden.

---

38) E.Müller und W.Rundel, Z.Angew.Chemie, 70, 105 (1958).

Darstellung von Δ_1- und Δ_2- Methylcyclopenten

Turner und Garner[39] konnten durch Messung der Verbrennungswärmen nachweisen, daß Δ_1- Methylcyclopenten thermodynamisch stabiler als das exocyclische Methylencyclopenten ist. So konnte, ohne Umlagerungen befürchten zu müssen, das Δ_1-Methylcyclopenten gaschromatographisch einheitlich durch katalytische Wasserabspaltung mit Jod aus dem 1-Methylcyclopentanol-1 dargestellt werden.

Das Δ_2- Methylcyclopenten wurde durch 1,4-Addition von Chlorwasserstoffen an Cyclopentadien und Grignardierung des 1-Chlorcyclopentens mit Methylmagnesiumbromid - nach einer etwas veränderten Vorschrift von Crane, Boord und Henne[40] - hergestellt. Das Bromcyclopenten hätte auch durch Bromierung von Cyclopenten mit n-Bromsuccinimid in Allylstellung[41] gewonnen werden können.

---

39) R.W.Turner und R.H.Garner, J.Am.chem.Soc. 80, 1424 (1958).

40) G.Crane, C.E.Boord und A.L.Henne, J.Am.chem.Soc. 67, 1237 (1945).

41) Vorschrift von K.Ziegler, A.Späth, E.Schaaf, W.Schumann und E.Winkelmann, Liebigs Ann.Chem. 551, 109 (1942).

Experimenteller Teil

Methylcyclopentanon und seine Reduktion

1. Darstellung des Ketons über den Cyclopentanoncarbonester

a) Adipinsäurediäthylester

Nach Curtius[42] werden 300 g Adipinsäure 4 Stunden mit 1200 g einer 5 %-igen Lösung von konzentrierter Schwefelsäure in Äthanol am Rückflußkühler gekocht. Dann werden (nach Houben, Methoden der org. Chemie', II, 484) die Hälfte bis Dreiviertel des unverbrauchten Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit der fünffachen Menge Wassers verdünnt, wobei sich der Ester ölartig abscheidet, mit Soda neutralisiert und nach dem Aussalzen mit Kochsalz mit Äther extrahiert. Von der über Calciumchlorid getrockneten ätherischen Lösung wurde der Äther langsam über eine Vigreux-kolonne abdestilliert. Der Ester wurde im Vakuum destilliert. Sdp_{12}: 126-128° (Lit. Sdp_{14}: 130°).

Es wurde in verschiedenen Ansätzen mit 100 bis 300 g Adipinsäure gearbeitet. Die höchste Ausbeute betrug bei einem Ansatz mit 250 g Adipinsäure 95 % der Theorie, nämlich 330 g.

b) Cyclopentanoncarbonsäureäthylester

Der Adipinester wurde einer modifizierten Dieckmannkondensation[43] unterworfen. Nach Bouveault[44] werden 242 g Adipinsäurediäthylester in 242 g Toluol gelöst, 28 g Natriumdraht rasch zugegeben und vier Stunden am Rückfluß auf 120-140° erhitzt.

---

42) Th.Curtius, J.f.prakt. Chemie 2 91,4 (1915).
43) W.Dieckmann, Liebigs Ann.Chem. 317, 51 (1901).
44) L.Bouveault, Bull.Soc.chim. France 3 21, 1019 (1899).

Zelinsky[45] hat festgestellt, daß eine Trennung des cyclischen Esters vom unverbrauchten Adipinsäurediäthylester durch Destillation im Vakuum möglich ist. Der Umweg über das Kaliumsalz des cyclischen Esters wurde damit erspart.

So wurde nach der Kondensation das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, ausgeäthert, mit Soda neutralisiert, getrocknet und nach Entfernung des Äthers im Vakuum destilliert. Von 25-100° geht Toluol über, zwischen 100 und 110° der cyclische Ester. Nach einem raschen Anstieg der Destillationstemperatur auf 120° erscheint der nicht umgesetzte Adipinsäureester. Bei diesem Ansatz betrug die Ausbeute 140 g gleich 72 % Cyclopentanoncarbonester. Es wurde mit zwischen 200 und 1000 g Adipinester gearbeitet, die Ausbeuten liegen zwischen 70 und 80 %. Sdp_{12}: 107°.

c) 1-Methylcyclopentanoncarbonsäureäthylester

Die Methylierung erfolgte in Anlehnung an Grandmougin, Havas und Guyot[46] mit Dimethylsulfat. Der unmethylierte Ester wurde durch zweimaliges Ausschütteln mit 10 %-iger Kalilauge entfernt. Eine Blaufärbung mit Eisenchlorid trat danach nicht mehr auf.

11,5 g Natrium wird in 150 ml Methanol gelöst, 78 g Cyclopentanoncarbonester hinzugegeben und gerührt, bis die breiige Natriumverbindung des Esters entstanden ist. Tropfenweise unter Umrühren werden nun 66 g Dimethylsulfat innerhalb 1/2 Stunde zugesetzt und geprüft, ob eine mit Wasser verdünnte Probe noch alkalisch reagiert. In diesem Falle wird noch 10-15 ml Dimethylsulfat zugegeben und 1/2 Stunde gerührt. Der Alkohol wird auf dem Wasserbad abgedampft und das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, wobei sich der Ester ölig abscheidet. Nun wird unter Aussalzen mit Äther extrahiert, zur Entfernung etwa vorhandenen nicht methylierten Esters 3 mal mit 10 %-iger

---

45) N.D.Zelinsky und M.Ouchakoff, Bull.Soc.chim.France 4 35, 484 (1924).

46) E.Grandmougin, E.Havas und G.Guyot, Chemikerzeitung 37, 812 (1913).

Kalilauge ausgeschüttelt und die ätherische Lösung vor dem Destillieren über Natriumsulfat getrocknet. Sdp_{12} 102-105°. Brechungsindex n_D^{20} 1,4462. Ausbeute 77 %. Schmelzpunkt des Semikarbazons: 150-151° (Lit. 152-153°).

Die Methylierungen wurden mit Mengen von 50-150 g Ester durchgeführt. Bei einem Ansatz mit 150 g Ester sank die Ausbeute auf 62 %, da der Brei des Reaktionsgemisches nicht mehr genügend gerührt werden konnte.

d) 1-Methylcyclopentanon-2.

10 g Methylcyclopentanoncarbonester werden nach Dieckmann[47] mit 30 ml verdünnter Schwefelsäure (1:2) eine Stunde (die CO_2- Entwicklung hört nach etwa 1/2 Stunde auf) unter Rühren am Rückfluß gekocht. Das sehr bald homogene Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten ausgesalzen, mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers geht das Keton zwischen 136 und 142° über (Lit. 140°). Brechungsindex: n_D^{20} : 1,4348. Semicarbazon: Schmp. 176,5-176,8°. d_4^{20} = 0,93087.

Die Ausbeute lag zwischen 70 und 75 %, bei einem Ansatz mit 50 g Ester wurde nur eine Ausbeute von 56 % erreicht, deshalb wurde nur mit Mengen um 30 g Ester gearbeitet.

B) Darstellung des Ketons über das Cyclopentandion

Cyclopentanon wurde zu 2-Chlorcyclopentanon chloriert, mit Eisen-III-chlorid zum 1,2-Cyclopentandion oxydiert und das Diketon einseitig mit Methylmagnesiumbromid zum 1,2-Methylcyclopentenon grignardiert. Das Methylcyclopentenon wurde mit $Pd/CaCO_3$ in der Schüttelente zu 1,2-Methylcyclopentanon hydriert.

---

a) Chlorierung von Cyclopentanon zu 2-Chlorcyclopentanon[48)]

90,0 Cyclopentanon, 53,4 g geschlämmtes Calciumcarbonat und 60 ml Wasser werden in einem mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler und einem Chlorzuleitungsrohr versehenen Kolben auf 50° erwärmt, darauf wird nach Zusatz einer Spur Jod Chlor eingeleitet. Es wird dabei so lange erwärmt, bis eine an der CO_2- Entwicklung erkennbare Reaktion eintritt. Die Reaktion wird im Freien bei starkem Sonnenlicht durchgeführt und kommt schon nach kurzer Zeit in Gang. Dabei wird so viel Chlor eingeleitet, daß sich die Reaktionstemperatur zwischen 40 und 45° hält. Nach etwa 2 Stunden ist das Calciumcarbonat verbraucht. Das farblose, wasserhelle, stechend riechende Reaktionsprodukt wird im Scheidetrichter abgetrennt. Nach dem Ausäthern der wässrigen Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgezogen und im Vakuum destilliert. Sdp_{12} 78-80°. Ausbeute: 40,5 g = 30 %.

b) Cyclopentandion-1,2[49)]

Vorsichtige Oxydation von 2-Hydroxy-Cyclopentanon führt zum Cyclopentandion.

40 g 1,2-Chlorcyclopentanon werden mit 500 ml Wasser unter Rühren im Wasserbad von 95° innerhalb einer Stunde zum 2-Hydroxycyclopentanon hydrolysiert.

165 g in 80 ml Wasser gelöstes Eisen-III-chlorid werden in 5 Minuten in die Reaktionslösung eingetropft und 5 Minuten bei 95° weitergerührt. Nach dem Abkühlen auf 40° wird 120 g Ammonsulfat zugesetzt, mit Äther ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers über eine lange Vigreuxkolonne, im Vakuum ins Schwert destilliert. Sdp_{14} 82-84° (Lit. Sdp_{16} 87-88°). Schmp. etwa 51° (Lit. 55-56°). Ausbeute: 18 g = 45 % (Lit. 81 %).

---

48) A.Kötz, Liebigs Ann.Chem. 400, 50 (1913).

49) Konink. Industrieele Maatsch. voorheen Noury und van der Lande, N.V.Dutsch 58, 279 (1946).

c) 1,2-Methylcyclopentenon

Cyclopentandion wird gerade mit soviel Grignardreagens umgesetzt, daß die Reaktion nur mit einem Carboxyl erfolgen kann. Beim Lösen des ausgefallenen Magnesiumhydroxyds mit verdünnter Salzsäure tritt eine Wasserabspaltung des tertiären Hydroxyls ein.

Es wurde wie bei der Darstellung von 2-iso-Butoxycyclopent-2-enon[50] verfahren.

Ein mit Rückflußkühler und mit Rührer versehener 3-Halskolben wurde mit 4,21 g Magnesiumspänen und 60 ml trockenem Äther, sowie einigen Körnchen Jod beschickt und unter Rühren durch eine Kapillare aus einer Bombe Methylbromid eingeleitet. Die Reaktion kam nach leichtem Erwärmen mit warmem Wasser in Gang und konnte durch entsprechende Dosierung des Methylbromids gut reguliert werden. Es wurde so lange Methylbromid eingeleitet, bis alles Magnesiumbromid gelöst war.

Nun wurde das Reaktionsgefäß mit Eiswasser gekühlt und unter Rühren 18 g Cyclopentandion-1,2 - gelöst in 25 ml Äther - rasch zugetropft. Zum Schluß wurde noch 1/4 Stunde am Rückflußkühler gekocht, abgekühlt, etwa 50 g Eis und soviel verdünnte Salzsäure zugegeben, wie zum Lösen des Magnesiumhydroxyds notwendig war. Im Scheidetrichter wurde der Äther abgetrennt, nochmals ausgeäthert, mit 5 %-iger Sodalösung und Wasser nachgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Sdp. 154-158° (Lit. 157°). Ausbeute: 3,5 g = 21 % der Theorie.

d) Methylcyclopentanon

Das ungesättigte Keton wurde mit auf Calciumcarbonat niedergeschlagenem Palladium[51] hydriert, analog den Hydrierungen von Cyclohexylcyclohexanon[52].

---

50) M.B.Ansell und J.W.Ducker, J.Amer.chem.Soc.81, 329 (1959).

51) Nach R.Mozingo, Org.Synth. 26, 77 (1946); siehe Method.d. org.Chemie Bd. 4/2, S. 167.

52) M.Maier, Dissertation Tübingen 1958.

3,5 g Methylcyclopentenon wurden in 10 ml Methanol gelöst und einer Aufschwemmung von 1 g Palladium/$CaCO_3$ (entsprechend 0,0125 g Pd) zugefügt, nachdem dieses zuvor 5 Stunden reduziert worden war. Die Hydrierung in einer Schüttelente wurde nach 10 Stunden - nach Aufnahme von 0,85 l Wasserstoff - unterbrochen. Die Ketonlösung wurde auf einer Nutsche vom Katalysator abgesaugt, das Methanol über eine Vigreuxkolonne abdestilliert und aus dem Rückstand 2,8 g farbloses Methylcyclopentanon gewonnen. Sdp 134-138°. n_D^{20} 1,4344. Brechungsindex des über den Ester erhaltenen Ketons: n_D^{20} 1,4348.
Semicarbazon: Schmp. 176-176,2°.
Semicarbazon des über den Ester dargestellten Ketons: Schmp. 176,5-176,8°.

Reduktionen des Methylcyclopentanons

1. Reduktion von Methylcyclopentanon mit Natrium in feuchtem Äther

20 g Keton wurden in 400 ml Äther aufgenommen und in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kolben - versehen mit Claisenaufsatz und Rückfluß -kühler - gegeben. 50 g Natrium (100 % Überschuß) wurden langsam in kleinen Stücken im Lauf von 4 Stunden dem Äther zugesetzt. Nach der Umsetzung wurde die Ätherschicht abgetrennt, 5 mal mit Wasser ausgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde langsam über eine Vigreuxkolonne vom Alkohol abgetrennt, dieser anschließend im Vakuum überdestilliert. Ausbeute: 18,2 g = 90 % der Theorie. Sdp_{12} 56°. n_D^{20} 1,4512. 3,5 Dinitrobenzoat 83-84° = 90 % trans.

2. Reduktion von 1-Methylcyclopentanon-2 nach Meerwein-Ponndorf-Verley mit Aluminiumisopropylat

Die Reduktionen wurden mit nach H. Lund[53] bereitetem, aber frisch destilliertem - also quecksilberfreiem - Aluminiumisopropylat durchgeführt. 14,5 g Aluminiumisopropylat, gelöst in 225 ml wasserfreiem Isopropylalkohol, wurden auf einem Ölbad von 130° im Sieden erhalten. Dazu wurden 20 g Keton, gelöst in 50 ml Isopropylalkohol, langsam zugetropft. Durch eine etwa 30 cm lange Füllkörperkolonne mit Kühlfinger, der mit einem Umlaufthermostaten auf 70° beheizt war, wurde das Rücklaufverhältnis des Lösungsmittels auf 10:1 eingestellt. Jede Minute wurden 3-5 ml Isopropylalkohol abgenommen, der laufend ergänzt wurde.

Nach etwa 11 Stunden war das Destillat acetonfrei (Legal' sche Probe), zur Sicherheit wurde noch 7 Stunden weiter erhitzt.

Nach Entfernung des Isopropylalkohols hinterblieb ein gelb gefärbtes intensiv riechendes Reaktionsprodukt vom $Sdp_{18\ mm}$ 58-60°.
n_D^{20} 1,4546.
3,5 Dinitrobenzoat Schmp. 67° = 55 % cis.
Analyse durch das Gaschromatogramm: 53,5 % cis.
Die gelbe Verunreinigung konnte im Gaschromatographen nicht identifiziert werden.

Eine zweite Reaktion wurde bei einer Ölbadtemperatur von 130-140° innerhalb von 7 Stunden zu Ende geführt. Das Reaktionsprodukt war diesmal nur schwach gelblich gefärbt.
Ausbeute: 12 g = 60 % der Theorie. Sdp_{12} 62°. Brechungsindex n_D^{20}: 1,4565; 3,5 Dinitrobenzoat 68° = 58 % cis.
Analyse mittels Gaschromatographen: 57,9 % cis.

Eine Gelbfärbung trat auch bei der Reduktion von 1-Isopropylcyclopentanon-2[17], sowie beim Cyclopentyl-cyclopentanon-2[14] auf. In keinem Falle konnten die Alkohole von der gelben Ver-

---

53) H. Lund, Ber. 70, 1520 (1937).

unreinigung durch Destillation befreit werden.

3. Katalytische Reduktionen von 1-Methylcyclopentanon-2

a) Reduktion mit Raney-Nickel[54] im Autoklaven

10 g Keton, gelöst in 150 ml absolutem Methanol, wurden zusammen mit 1 g Raney-Nickel in einen Rührautoklaven gegeben. Die Temperatur wurde bei 80 at auf 80° gehalten. Die Wasserstoffaufnahme war bei der geringen Ketonmenge von 10 g (entspricht 2285 ccm Wasserstoff) am Manometer nicht genau ablesbar, muß andererseits aber sehr schnell erfolgt sein, da sich der Druck später nicht mehr änderte. Nach 24 Stunden wurde die Heizung abgestellt und der Autoklav mit Methanol geräumt. Das Methanol wurde über eine Kolonne abdestilliert, der Alkohol ging von 142-146°, hauptsächlich bei 145°, über.
Ausbeute: 8 g = 80 %. n_D^{20} 1,4530,
3,5 Dinitrobenzoat: Schmp. 74° = 73 % cis.
Gaschromatographische Analyse: 70,2 % cis.

b) Hydrierung mit Platinmohr[55] in Eisessig unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure

Vavon[56] zeigte am Beispiel des 1-Isopropylcyclopentanons-2, daß bei Zusatz von konzentrierter Salzsäure die Ausbeute an cis-Isomeren erhöht wird.

10 g Keton, gelöst in 150 ml Eisessig (zweimal über Chromtrioxyd destilliert), die mit 15 ml konzentrierter Salzsäure vermischt waren, wurden unter Zusatz von 1 g Platinmohr (hergestellt mit frisch destilliertem Formaldehyd) in der Schüttelbirne hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erlahmte nach 11 Stunden nach Aufnahme von 3200 ccm (theoretisch: 2285 ccm). Nach

---

54) Darstellung nach R.Paul und G.Ailly, Reaktionstemperatur nicht über 80°; siehe Methoden d.Org.Chemie (Houben-Weyl-Müller) Bd. 4/2, S. 173 (1955).

55) R.Willstätter und E.Waldschmitt-Leitz, Ber.54,113 (1921).

56) G.V.Vavon und A.Apchié, Bull.Soc.chim.France (4),43, S. 667 (1928).

demAbfiltrieren vom Platinmohr wurde der Ester mit 150 ml 50 %-iger Natronlauge 8 Stunden lang am Rückfluß verseift, neutralisiert, nach dem Aussalzen mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Ausbeute: 6,5 g eines von 144-148° siedenden Alkohols. Brechungsindex n_D^{20} 1,4464.
3,5 Dinitrobenzoat 72° = 67 % cis.

4. Reduktionen mit Lithium-Aluminium-Hydrid

Die Reduktion des 1-Methylcyclopentanons wurde mit Lithium-Aluminiumhydrid, das aus Lithiumhydrid- und Aluminiumbromid-Ampullen der Fa. Riedel-de Haën in ätherischer Lösung im Reaktionsgefäß selbst hergestellt wurde und mit fertigem $LiAlH_4$ der Fa. Merck durchgeführt. Zur Herstellung von 0,1 Mol Reagens aus den Ampullenpaaren von Riedel-de Haën wurde Aluminiumbromid in 120 ml wasserfreiem Äther gelöst und diese Lösung unter Rühren einer Aufschwemmung des LiH in 20 ml Äther zugetropft:

$$4\ LiH + AlBr_3 = LiAlH_4 + 3LiBr$$

Die Reaktion wurde immer in einem Dreihalskolben durchgeführt, dessen einer Tubus mit einem durch ein Calciumchloridrohr abgeschlossenen Rückflußkühler versehen war, der andere mit einem Tropftrichter und der mittlere mit einem eingeschliffenen Rührer. Beim Arbeiten in der Kälte wurde anstelle des Rückflußkühlers nur ein Calciumchloridrohr aufgesetzt.

Nach Beendigung der Reduktion wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt; bei Reaktionen in der Kälte wurde entsprechend vorgekühlte konzentrierte Ammonchloridlösung verwendet. Das ausgefallene Aluminiumhydroxyd wurde mittels eiskalter verdünnter Schwefelsäure gelöst. Im Scheidetrichter wurde abgetrennt und die wässrige Phase ausgeäthert. Nach dem Waschen mit Bicarbonatlösung und Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther über eine Kolonne abdestilliert und der Alkohol über eine kurze Vigreuxkolonne destilliert.

a) $LiAlH_4$ aus LiH und $AlBr_3$ (Ampullen der Fa. Riedel-de Haën) bei -20°

5 g Methylcyclopentanon, gelöst in 25 ml Äther, wurden auf -25° abgekühlt - im Verlauf von 5 Stunden so langsam zu 60 ml einer oben beschriebenen Lithiumaluminiumhydrid-Lösung getropft, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß -20° nicht überschritt. Bei der Reaktion entstand ein übelriechendes, Kopfschmerzen und Übelkeit erregendes Produkt, das bei der Aufarbeitung auch durch zweimalige Destillation nicht völlig entfernt werden konnte.
Ausbeute: 3,5 g.
Sdp_{22} 63°.
3,5 Dinitrobenzoat Schmp. 79° = 17,5 % cis.
Analyse mit dem Gaschromatographen: 17,25 % cis.

b) Lithiumaluminiumhydrid-Pulver der Fa. Merck

1. bei Zimmertemperatur

2 g Lithiumaluminiumhydrid wurden in 100 ml absolutem Äther gelöst und 7 g Keton, gelöst in 30 ml absolutem Äther, so langsam zugetropft, daß der Äther gerade beim Sieden erhalten wurde. Nach beendeter Ketonzugabe wurde noch eine Stunde weitergerührt, um die Reaktion zu beenden.
Ausbeute: 5,0 g Alkohol = 70 % der Theorie.
Sdp_{21} $59-60^{\circ}$
n_D^{20} 1,4501.
3,5 Dinitrobenzoat Schmp. $76,5^{\circ}$ = 25 % cis.
Gaschromatographische Analyse: 25,4 %.

2. bei -25°

Die Reduktion wurde mit 5 g Keton, wie unter 1. beschrieben, durchgeführt.
Ausbeute: 3,5 g Alkohol = 70 % der Theorie.
Sdp $144-148^{\circ}$
n_D^{20} 1,4495
3,5 Dinitrobenzoat Schmp. $77,5^{\circ}$ = 22,5 % cis.

Präparative Darstellung der reinen cis-und trans-Methylcyclopentanole

A) cis-Methylcyclopentanol über das saure Phthalat

Bei der Darstellung des cis-Isomeren wurde immer vom cisreichsten Isomerengemisch, nämlich von den Hydrierungen mit Raney-Nickel, die etwa 73 % cis-Alkohol enthielten, ausgegangen, der Alkohol in das Derivat übergeführt und dieses bis zur Schmelzpunktskonstanz aus einem geeigneten Lösungsmittelgemisch umkristallisiert. Anschließend wurde das Derivat unter Stickstoff verseift, um eine Oxydation an der Luft zu verhindern.

a) Darstellung des sauren Phthalats

50 g des Alkoholgemisches aus einer Hydrierung mit Raney-Nickel wurden zusammen mit 76,5 g Phtalsäureanhydrid (dies entspricht einem Überschuß von 5 %) unter Rühren 10 Stunden am Rückfluß auf 100-105° erhitzt. Das Reaktionsgemisch war etwas gelb gefärbt, roch aber nicht mehr nach Alkohol, war also umgesetzt. Das abgekühlte zähflüssige Reaktionsprodukt wurde in kleinen Anteilen in eine überschüssige 15 %-ige Sodalösung eingetragen. Der neutrale Ester wurde durch zweimaliges Extrahieren mit Äther aus der Lösung entfernt, der in der Sodalösung verbliebene Äther im Vakuum abgezogen. Die Sodalösung wurde vorsichtig unter Rühren mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei saures Phtalat und Phtalsäure ausfielen. Die wässrige Phase wurde 3 mal mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung zur Entfernung der Phthalsäure filtriert. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde die Hauptmenge des Chloroforms auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rest im Vakuum entfernt.
Schmp. 63,2 - 66,5°.
Ausbeute an Rohphthalat: 99 g = 79 % der Theorie.

Das Rohphthalat wurde zunächst in einer Petroläther/Eisessigmischung 9+1 heiß aufgenommen und unter Umrühren abgekühlt. Dadurch verhindert man ein Verkleben der Kristalle unter Einschluß von Mutterlauge. Beim Umkristallisieren aus Petroläther/

Eisessig zeigte sich nach einiger Zeit schwacher Geruch nach Alkohol, so daß nach anderen geeigneteren Lösungsmittelgemischen gesucht wurde. Schließlich wurde aus einer Mischung Petroläther (50-70°)/Tetrachlorkohlenstoff 4+1 umkristallisiert. Die Löslichkeitsunterschiede der reinen Phthalate sind nur sehr gering, deshalb wurden nur die Mutterlaugen der letzten Kristallisationen aufgearbeitet. Die übrigen wurden verseift, oxydiert und zu weiteren Hydrierungen verwandt.

Das reine cis-Phthalat wurde nach etwa 50 Umkristallisationen erhalten. Dabei war der Schmelzpunkt von 65,5 auf 92,2° angestiegen. Die Ausbeute betrug 28,1 g reines cis-Phthalat, das sind 31 % des ursprünglich in der Mischung enthaltenen cis-Phthalats.

b) Verseifung des Phthalats

28 g saures Phthalat wurden durch 12-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad unter Rühren mit 20 %-iger Kalilauge verseift. Das Gemisch wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei auf dem Ölbad erhitzt und das abdestillierende Wasser auf einem Tropftrichter ergänzt wurde. Während der Verseifung wurde aus einer Bombe Stickstoff über das Reaktionsgemisch geleitet, um eine Oxydation zu vermeiden. Anschließend wurde das Wasserdampfdestillat unter Aussalzen mit Äther ausgeschüttelt (der Alkohol ist in Wasser sehr gut löslich), die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet, der Äther langsam über eine Füllkörperkolonne und der Alkohol über eine kurze Vigreuxkolonne am schwachen Vakuum abdestilliert.
Ausbeute: 10,1 g Alkohol = 90 % der Theorie
n_D^{20} 1,4520
Sdp_{70} 79-80°
3,5 Dinitrobenzoat Schmp.: 86,5°.

B) trans-Methylcyclopentanol über das 3,5 Dinitrobenzoat

In früheren Arbeiten[4)9)] war das trans-Isomere wegen der schwereren Löslichkeit über das 3,5 Dinitrobenzoat dargestellt worden. So wurde auch hier vorgegangen.

Das aus der Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther gewonnene Isomerengemisch wurde verestert und aus einer Petroläther/Methanolmischung unter Rühren bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert und verseift.

a) Darstellung des 3,5 Dinitrobenzoats

16 g Alkohol, 36,5 g 3,5 Dinitrobenzoylchlorid und 80 g trockenes Pyridin wurden unter Rühren 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach etwa 6 Stunden wurde die abgekühlte Lösung in 300 ml Äther aufgenommen, 5 mal mit 2 n Schwefelsäure, dann je 3 mal mit 2 n Natronlauge und Wasser durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Erhalten wurden 40,5 g Dinitrobenzoat vom Schmelzpunkt 83,5° = 86 % der Theorie.

b) Umkristallisieren des 3,5 Dinitrobenzoats

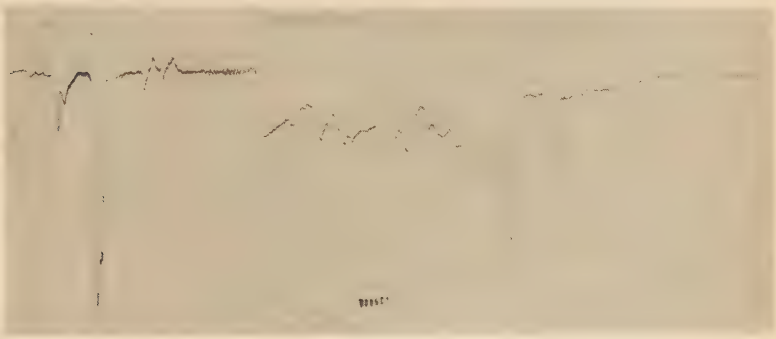
Das 3,5 Dinitrobenzoat wurde mit der gerade zur Lösung erforderlichen Menge einer siedenden Petroläther/Methanolmischung versetzt, unter Rühren langsam abgekühlt und über eine Nutsche von der Mutterlauge abgetrennt. Nach etwa 20 Kristallisationen war Schmelzpunktskonstanz erreicht. Es wurden 28,5 g eines gelblich-grünen perlmuttglänzenden schuppenförmig kristallisierenden Dinitrobenzoats vom Schmelzpunkt (S) 87,8 (M) 88,0 (K) 88,3° erhalten.

c) Verseifung des 3,5 Dinitrobenzoats

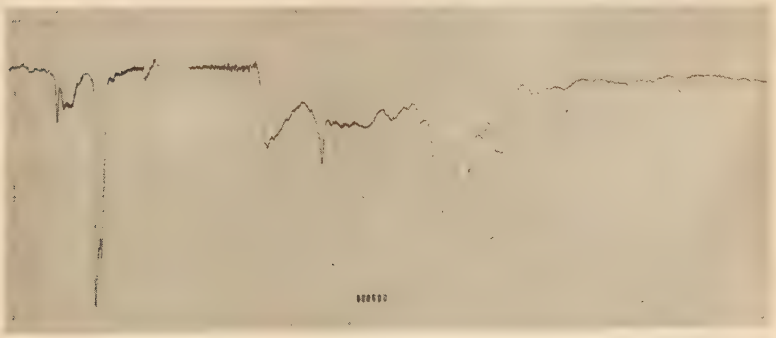
25 g des 3,5 Dinitrobenzoats wurden 3 Stunden mit 0,5 n alkoholischer Kalilauge unter Umrühren gekocht, das Methanol langsam über eine Vigreuxkolonne entfernt und nach dem Versetzen mit Wasser unter Aussalzen mit Äther extrahiert. Nun wurde mit Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, nach dem Abziehen des Äthers der Alkohol im partiellen Vakuum über eine Kolonne destilliert.
Ausbeute: 6,8 g = 70 % der Theorie
Sdp_{65} 79°
n_D^{20} 1,4470

IR-Spektren der reinen 1-Methylcyclopentanole-2

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckmann-Spektrometer, Modell IR 4 in Schwefelkohlenstoff aufgenommen.



IR-Spektrum des reinen cis-1-Methylcyclopentanols-2.
Konzentration: 1,05 mg/ml. Schichtdicke: 0,45 mm



IR-Spektrum des reinen trans-1-Methylcyclopentanols-2.
Konzentration: 1 mg/ml. Schichtdicke: 0,45 mm.

C) Reindarstellung der isomeren Alkohole durch Destillation eines Alkoholgemisches über eine Drehbandkolonne

Zu Beginn der Arbeit war versucht worden, die isomeren Alkohole durch sehr langsame Destillation über eine hohe Glasfüllkörperkolonne zu trennen. Dabei wurde zwar eine geringe Anreicherung erhalten, aber das Verfahren zu Gunsten der Reinigung über die Derivate wieder aufgegeben. Erst nachdem eine Drehbandkolonne zur Verfügung stand, mit der eine Trennung des Gemisches der 1,4 Dimethyl-Cyclohexanole-2[57] gelungen war, wurden zwei Alkoholgemische der Destillation unterworfen; eines mit 70 %, das andere mit 50 % cis-Alkohol. Die Trennung war relativ gut, selbst aus dem Gemisch mit überwiegend cis-Gehalt wurde noch eine reine trans-Fraktion gewonnen.

Zwischen den beiden Destillationen können keine Druck- und Temperaturvergleiche angestellt werden, da zwischendurch das Manometer repariert wurde und nicht geeicht war.

Die angefallenen Fraktionen wurden mit einem Gaschromatographen der Fa. Perkin-Elmer, 5 m K-Säule, analysiert. Bei den Destillationen wurde mit einem Rücklaufverhältnis von 1:100 gearbeitet, so daß diese sich jeweils etwa 3 Tage hinzogen. Leider wurde nicht unter Stickstoff gearbeitet, wodurch der hohe Ketongehalt erklärbar wird.

---

57) H.Feltkamp, Diss. Tübingen, 1959.

Tabellarische Aufstellung der Daten der 1. Drehbanddestillation

Ausgangsgemisch: 70 % cis-ol, 30 % trans-ol (20 g).

Fraktion	Temp.	Druck	entnommene Menge in g	Gehalt in % an cis-ol	trans-ol	Keton	n_D^{20}
1	58°	65 mm	1,0	45	30	25	1,4442
2	58°	65	0,8	40	12	48	1,4418
3	52°	65	2,1	35	5	60	1,4402
4	25°	65	0,3	5		95	1,4368
5	73°	65	0,9	80		20	1,4486
6	78°	65	1,1	98		2	1,4502
7	78°	65	1,0	100			1,4516
8	79°	65	1,1	100			1,4520
9	79°	65	1,3	100			1,4520
10	80°	65	1,4	85	15		1,4506
11	82°	65	2,0	20	80		1,4490
12	84°	65	3,1	15	85		1,4472
13	68°	65	1,1		100		1,4470
14	Rückstand						1,4332

Tabellarische Aufstellung der Daten der 2. Drehbanddestillation

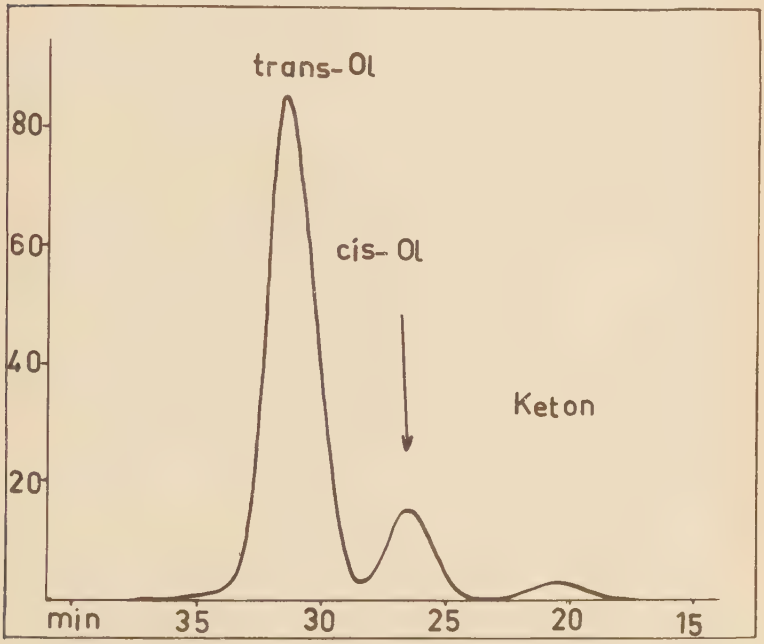
Eingesetzt wurden 36 g eines Gemisches aus etwa gleichen Teilen cis-und trans-Alkohol.

Fraktion	Druck mm Hg	Temp. °C	entnomm. Menge in g	Gehalt in % an cis-ol	trans-ol	Keton	n_D^{20}
1.	54	62	1,97	60	35	5	1,4410
2.	54	75	1,91	78	19	3	1,4428
3.	54	76	1,88	96	4		1,4460
4.	54	76	2,26	100			1,4516
5.	54	76	1,59	100			1,4520
6.	54	76	2,60	100			1,4518
7.	54	76	2,05	100			1,4520
8.	54	76	2,16	100			1,4516
9.	54	78	2,55	80	20		1,4502
10.	54	79	1,55	35	65		1,4498
11.	54	84	1,26	5	95		1,4486
12.	54	84	2,11		100		1,4474
13.	54	84	1,65		100		1,4470
14.	54	84	2,06		100		1,4470
15.	54	84	2,16		100		1,4472
16.	54	84	2,39		100		1,4474
17.	Rückstand						

Das folgende Gaschromatogramm eines eingewogenen Testgemisches von cis- und trans-Methylcyclopentanol-2, sowie 1-Methylcyclopentanon-2 soll die Zuverlässigkeit der Gaschromatographie als quantitative Analysenmethode unterstreichen.

Testgemisch:

41,6 mg cis- Alkohol	= 14 % ;	gefunden: 13,6 %
242,3 mg trans-Alkohol	= 81,7 %;	gefunden: 82,5 %
12,5 mg Keton	= 4,2 %;	gefunden: 3,9 %.



Gaschromatograph: Perkin-Elmer, Typ 116.
Trägergas: Helium. Säule: Carbowachs 4000, Länge: 5 m.
Temperatur: 100°. Druck: 1,5 at.E = 2.

Alkoholyse der Toluolsulfonate des cis- und trans-Methyl-cyclopentanols

1. Darstellung der Toluolsulfonate

a) cis-O-Methyl-Cyclopentanol - Toluolsulfonat

5,6 g des reinen cis-Alkohols (etwa 5 % Überschuß) und 10 g p-Toluolsulfochlorid, das zuvor zweimal in einer Soxhletapparatur mit wasserfreiem Petroläther (50-70°) bis zum Schmp. 69° extrahiert worden war, wurden in 13 g frisch destilliertem, wasserfreiem Pyridin gelöst und einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Ester wurde in Äther aufgenommen und zur Entfernung des Pyridins so oft mit Eiswasser geschüttelt (6-8 Mal), bis jeder Pyridingeruch verschwunden war. Nun wurde mit Natriumsulfat durch Umschütteln im Kältebad getrocknet, durch einen Wattebausch filtriert und der Äther am Vakuum rasch abgezogen. Der getrocknete Ester wurde im Kälteraum noch dreimal aus einer Petroläther-Methylcyclohexanmischung umkristallisiert, auf einer Fritte vom Lösungsmittel abgesaugt und in einem Exsiccator, der mit Paraffinschnitzel und Silikagel beschickt war, durch halbstündiges Evakuieren getrocknet. Der in weißen Nadeln kristallisierende Ester wurde gut verschlossen im Kälteraum aufbewahrt und hielt sich dort über Wochen, wenn das Gefäß nicht geöffnet wurde.
Ausbeute: 12,7 g = 89 % der Theorie.
Schmp. 26,8°.

b) trans-O-Methylcyclopentanol-Toluolsulfonat

1,7 g trans-Alkohol und 3,84 g p-Toluolsulfochlorid wurden in 4 g Pyridin gelöst und einen Tag im Kühlschrank gut verschlossen stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte, wie oben beschrieben, nur daß das Pyridin in verdünnter kalter Schwefelsäure aufgenommen und die überschüssige Säure dann mit Bicarbonatlösung neutralisiert wurde. Der in farblosen Rhomben kristallisierende Ester konnte im Eisschrank monatelang schmelzpunktsrein aufbewahrt werden.
Ausbeute: 3,9 g = 90 % der Theorie.
Schmp. 34,5°.

2. Kinetik der Äthanolyse der p-Toluolsulfonate des cis- und trans-Methylcyclopentanols

a) Meßtechnik

Die auf einer Analysenwaage abgewogene Menge reinen Tosylates wurde in einem 100 ml fassenden Meßkolben in wasserfreiem Äthanol gelöst und die Lösung auf neun Ampullen verteilt. Diese wurden nach dem Verschmelzen in einen Thermostaten eingebracht, dessen Temperatur von der gewünschten Meßtemperatur $\pm 0{,}1^{\circ}$ abwich.

Die Zeit zwischen Herstellung der Lösung und dem Einsetzen der Ampullen in den Thermostaten betrug 15 Minuten und wurde nicht berücksichtigt. Dies ist ohne meßbaren Fehler zulässig, denn, wie die durch den Nullpunkt laufenden Titrierkurven zeigen, findet in dieser Zeit noch keine merkliche Zersetzung statt.

Nach bestimmten Zeiten wurde eine Ampulle geöffnet und zur Bestimmung der Gesamtreaktion und der Teilreaktion zum ungesättigten Kohlenwasserstoff je 5 ml entnommen.

b) Bestimmung der Gesamtreaktion[58)]

5 ml Reaktionslösung wurden mit 5 ml Methanol verdünnt. Die Menge der p-Toluolsulfonsäure wurde durch potentiometrische Titration[59)] bestimmt. Aus einer 5 ccm Feinbürette wurde die zur Neutralisation verwandte n/50 methanolische Natronlauge zugetropft.

Berechnung:

Man berechnet aus der Einwaage und dem Verhältnis Gesamtmenge des Lösungsmittels zu vorgelegter Menge, sowie dem Faktor der Lauge den theoretischen Verbrauch in ccm n/50 Natronlauge bei völliger Verseifung des Esters.

---

58) Vgl. Dissertation M.Hanack, Univers.Tübingen 1957,S.104 ff.

59) Die Titrationen wurden mit dem Titriskop von Metrohm-Herisau Typ 166 ausgeführt.

Aus dem Verhältnis $\frac{\text{ccm titrierte Menge NaOH} \cdot 1{,}00}{\text{ccm theoretische Menge NaOH}}$ ergibt sich der prozentuale Umsatz zur Zeit t.

1 ccm n/50 NaOH entspricht beim o-Methylcyclopentanol 5,28 mg -p-Toluolsulfonat.

c) Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K

Da es sich um eine pseudomonomolekulare Reaktion handelt, gilt:

$$\frac{-dy}{dt} = K^{o}y \quad \text{oder nach Integration}$$

$\ln y = -Kt + \ln a$, wobei y die Anfangskonzentration des noch unverbrauchten Esters und a seine Anfangskonzentration zur Zeit t , bedeutet. t wird in Sekunden gemessen, K hat also die Dimension sec^{-1}.

Obige Formel läßt sich umwandeln in:

$$K^{o}t = 2{,}303 \; (\log a - \log y_2)$$

Um festzustellen, ob K einen Gang zeigt, empfiehlt es sich, die sog. Intervallkonstante K_1 für das Intervall zwischen zwei Messungen zu verwenden. Diese berechnet sich zu:

$$K_I = \frac{2{,}303 \; (\log y_1 - \log y_2)}{t_2 - t_1}$$

wobei y_1 = Einwaage - umgesetzter Substanz bei t_1

y_2 = Einwaage - umgesetzter Substanz bei $t_2 (t_2 > t_1)$.

Der Mittelwert der Intervallkonstanten ergibt dann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K.

d) Aktivierungsenergie

Aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde die Aktivierungsenergie nach der Formel von Arrhenius berechnet:

$$\log K = -\frac{A}{T} + B$$

Die Aktivierungsenergie q ist:

$$q = R \cdot 2{,}303 \cdot A$$

R = 1,98 cal/Grad

T = absolute Temperatur

K = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei dieser Temperatur.

Vereinigt man die entsprechenden Formeln für zwei Temperaturen, so fällt das Glied B heraus:

$$\log K_1 - \log K_2 = A \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2 \cdot T_1}$$

oder nach Einsetzen der Zahlenwerte:

$$q = 4{,}5599 \cdot (\log K_2 - \log K_1) \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

e) Bestimmung der in der Teilreaktion gebildeten Cycloolefine durch Titration nach Kaufmann[60]

5 ml der noch vorhandenen Reaktionslösung wurden zur Durchführung einer Kaufmannbestimmung verwendet. Die Menge der benötigten Kaufmannlösung wurde vor dem Zugeben aus dem Gesamtumsatz berechnet. Dabei wurde immer nur mit einem Bromüberschuß von 10 % gearbeitet. Die mit der Kaufmannlösung versetzten 5 ml Reaktionslösung wurden 30 Minuten im Dunkeln stehen gelassen. Nach Zusatz von 5 ml 10 %-iger Jodkalilösung wurde das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert. Parallel dazu wurde jeweils eine Blindprobe mit 5 ml des zum Verdünnen verwendeten Alkohols durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß sich der Titer der Kaufmannlösung im Laufe eines Tages merklich veränderte.

Außer den Absolutwerten der bei der Solvolyse entstandenen Cyclo-Olefinmengen wurden die Relativwerte der Cyclo-olefinbildung, bezogen auf den Gesamtumsatz, errechnet und in der Tabelle angegeben.

---

60) H.P.Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet, Berlin 1935, S. 23.

Alkoholyse des Toluolsulfonats des cis-Methylcyclopentanols-2 in Äthanol bei 30°

Einwaage: 344 mg Toluolsulfonat auf 100 ml Äthanol. Für jede Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min.	Umsatz/5 ml in mg	Umsatz %	Log y	K_i
245	1,94	11,28	9.4847	
480	4,16	24,18	9.41645	$1,12.10^{-5}$
660	5,61	32,61	9.36513	$1,09.10^{-5}$
860	6,96	40,48	9.31135	$1,03.10^{-5}$
1200	8,55	49,72	9.23808	$0,83.10^{-5}$
1600	10,45	60,73	9.13043	$1,03.10^{-5}$
2000	11,26	65,48	9.07475	$0,53.10^{-5}$
2600	12,50	72,68	8.97316	$0,65.10^{-5}$
3600	14,30	83,15	8.76344	$0,76.10^{-5}$

$K_{i(1-4)}$: $1,08.10^{-5}$

Teilreaktion zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Zeit min.	% KW	% KW bezogen auf Gesamtumsatz	mg KW in 5 ml
245	5,2	46,1	0,01443
480	10,93	45,2	0,03035
660	14,77	45,3	0,041
860	16,2	40,05	0,045
1200	18,46	37,1	0,0513
1600	22,2	36,5	0,062
2000	24,67	37,7	0,069
2600	25,1	34,5	0,0697
3600	28,1	33,7	0,078

Alkoholyse des Toluolsulfonats des cis-Methylcyclopentanols-2 in Äthanol bei 40°

Einwaage: 308 mg Tosylat auf 100 ml Äthanol. Je Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min	Umsatz/5 ml in mg	Umsatz %	log y	K_i
60	2,16	11,38	9.43608	
200	6,28	33,08	9.31410	$3,34.10^{-5}$
250	7,55	39,76	9.26844	$3,50.10^{-5}$
310	8,88	46,77	9-21471	$3,44.10^{-5}$
370	10,09	53,11	9.15900	$3,56.10^{-5}$
420	10,78	56,75	9.12453	$2,65.10^{-5}$
470	11,23	59,33	9.09781	$2,3 .10^{-5}$
590	12,74	67,07	9.00613	$2,9 .10^{-5}$
735	13,78	72,53	8.927405	$2,1 .10^{-5}$
			$K_{i(1-5)}$:	$3,46.10^{-5}$

Teilreaktion zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Zeit min	% KW	%KW bezogen auf Gesamtumsatz	mg KW in 5 ml
60	4,13	36,2	0,0128
200	13,6	42,0	0,0338
250	16,8	40,4	0,0400
310	18,97	40,1	0,0422
370	21,45	40,4	0,0533
420	23,1	40,7	0,0574
470	24,8	41,7	0,062
590	26,4	39,8	0,0656
735	34,7	47,7	0,0861

Aus den obigen 2 Meßreihen folgt eine Aktivierungsenergie $q_{30/40}$: 20,4 Kcal.

Alkoholyse des Toluolsulfonats des trans-1-Methylcyclopentanols-2 in Äthanol bei 30°

Einwaage: 327 mg Tosylat/100 ml Äthanol. Für jede Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min	Umsatz/5 ml in mg	Umsatz %	log y	K_i
1530	1,62	9,91	1.16791	
3800	3,37	20,6	1.11351	$0{,}923.10^{-6}$
5350	4,58	28,0	1.07093	$1{,}05\ .10^{-6}$
9485	7,16	43,78	0.96350	$0{,}997.10^{-6}$
13800	9,29	56,825	0.848883	$1{,}02\ .10^{-6}$
15480	11,35	69,4	0.69937	$1{,}13\ .10^{-6}$
19560	12,49	76,39	0.58670	$1{,}06\ .10^{-6}$
23960	13,03	79,68	0.52147	$1{,}08\ .10^{-6}$

K_i insgesamt: $1{,}06.10^{-6} \pm 0{,}03$

Teilreaktion zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff

Zeit min	Umsatz KW in %	% KW bezogen auf Gesamtumsatz	mg KW in 5 ml
1530	2,7	27,4	0,0072
3800	5,3	25,6	0,0139
5350	6,8	25,3	0,0179
9485	10,2	23,3	0,027
13800	14,0	24,5	0,0369
15480	15,6	22,3	0,041
19560	17,9	23,4	0,0472
23960	14,8	18,5	0,0399

Alkoholyse des Toluolsulfonats des trans-1-Methylcyclopentanols-2 bei 40°

Einwaage: 358 mg Tosylat auf 100 ml Äthanol. Für jede Messung wurden 5 ml vorgelegt.

Zeit min	Umsatz/5 ml in mg	Umsatz %	log y	K_i
480	1,87	10,42	0,050701	$3,29.10^{-6}$
1380	4,49	25,04	0,42997	
2805	7,68	42,83	0.3120	$3,24.10^{-6}$
3480	8,98	50.08	0.25309	$3,35.10^{-6}$
5140	11,35	63,3	0.11964	$3,09.10^{-6}$
7620	13,97	77,92	0.89883-1	$3,26.10^{-6}$
9400	15,1	84,26	0.75182-1	$3,17.10^{-6}$

K insgesamt: $3,22.10^{-6} \pm 0,04$

Teilreaktion zum ungesättigten Kohlenwasserstoff

Zeit min	% KW	% KW bezogen auf Gesamtumsatz	mg KW in 5 ml
480	3,34	31,95	0,0097
1380	7,5	29,95	0,0217
2805	10,6	24,8	0,0308
3480	13,1	26,1	0,0379
5140	17,2	27,3	0,0499
7620	19,8	25,4	0,0573
9400	23,8	28,2	0,0688

Aus den obigen Messungen folgt die Aktivierungsenergie $q_{30/40}$: 20,9 Kcal.

Präparative Untersuchungen über eine mögliche Umlagerung des cis-Methylcyclopentanoltoluolsulfonats in das trans-Methylcyclopentanoltoluolsulfonat

---

1,03 g reines cis-Toluolsulfonat vom Schmp. 26,8° wurden in 250 ml reinem absolutem Äthanol gelöst und in einen Kolben mit Rührer und Rückflußkühler (der mit zwei Chlorcalciumrohren verschlossen war) gegeben. Der Kolben wurde unter Rühren 330 min in einem Thermostaten von 40° gehalten. Nach 330 min betrug der potentiometrisch ermittelte Umsatz 49 %.

Die Äthanollösung wurde sofort auf 0° abgekühlt und das Äthanol, sowie entstandenes Cycloolefin und Äthyläther am Vakuum bei 2 mm abgesaugt. Dabei wurde der Destillationskolben laufend mit Eiswasser gekühlt. Es hinterblieb eine leicht gelbe, hochviskose Flüssigkeit, die in Petroläther aufgenommen wurde. Zur Entfernung der entstandenen p-Toluolsulfonsäure wurde mit Pyridin ausgeschüttelt, anschließend zweimal mit eiskalter 5 %-iger Schwefelsäure und 5 mal mit Eiswasser bis zur Entfernung des Pyridingeruchs. Die Petrolätherlösung wurde kurz über Natriumsulfat getrocknet und das Tosylat in der Kältezelle auskristallisiert.
Schmp.: 26,8°.
Eine Umlagerung in das trans-Isomere hatte also nicht stattgefunden.

3) Methanolyse unter Zusatz von Calciumcarbonat im Großansatz

8,4439 g p-Toluolsulfonat des cis-1-Methylcyclopentanols-2 wurden in 300 ml, 9,3865 g p-Toluolsulfonat des trans-1-Methylcyclopentanols-2 in 350 ml absolutem Methanol (etwa 0,1 molar) gelöst. Dann wurden jeweils 5 g Calciumcarbonat p.a. Merck, das im Trockenschrank bei 115° getrocknet worden war, zugegeben. Der Kolben mit dem cis-Tosylat wurde 30 Stunden bei 40°, derjenige mit dem trans-Tosylat 150 Stunden bei 50° zur Solvolyse in einen Thermostaten eingebracht und dabei mit

einem mit zwei Chlorcalciumrohren versehenen Rückflußkühler verschlossen. Zur gleichmäßigen Verteilung des Calciumcarbonates wurde während der Solvolyse mit eingeschliffenem Rührer gerührt.

Nach dem Abkühlen wurde vom Calciumcarbonat abfiltriert und der Rückstand mit Petroläther (Sdp 30-35°) ausgewaschen. In einem Scheidetrichter wurde mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, wobei sich an der Oberfläche eine ölige Schicht abschied. Nun wurde mit 1 l Petroläther (Sdp. 30-35°) etwa 5 mal ausgeschüttelt. Der Petroläther wurde zur Entfernung des restlichen Methanols mit 200 ml Wasser ausgeschüttelt und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Nun wurde der Petroläther über zwei hinter einander geschaltete Vigreux/Glasfüllkörperkolonnen mit Kühlfinger langsam abdestilliert. Im Destillat war kein Geruch nach Kohlenwasserstoff oder Äther wahrnehmbar. Es wurde bis auf etwa 15 ml eingeengt und dann die Solvolyseprodukte gaschromatographisch analysiert.

Mit der gaschromatischen Vollanalyse der Reaktionsprodukte der Methanolyse der 1-Methylcyclopentyl-Toluolsulfonate-2 konnten die Verhältnisse der Methyläther untereinander, sowie das Gesamtverhältnis Methyläther : Cycloolefin bestimmt werden.

Daneben wurde die Zusammensetzung des Cycloolefingemisches mit einer geeigneten Säule untersucht. Durch ein eingewogenes Testgemisch konnte die Brauchbarkeit als Verfahren zur quantitativen Analyse gezeigt werden.

Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse der Reaktionsprodukte der Methanolyse der o-Methylcyclopentyltoluolsulfonate.

A. Analyse der Cycloolefine

cis-Großansatz: 92,1 % Δ_1- Methylcyclopenten
7,9 % Δ_2- Methylcyclopenten

trans-Großansatz: 100 % Δ_1- Methylcyclopenten

B. Analyse der Methyläther.

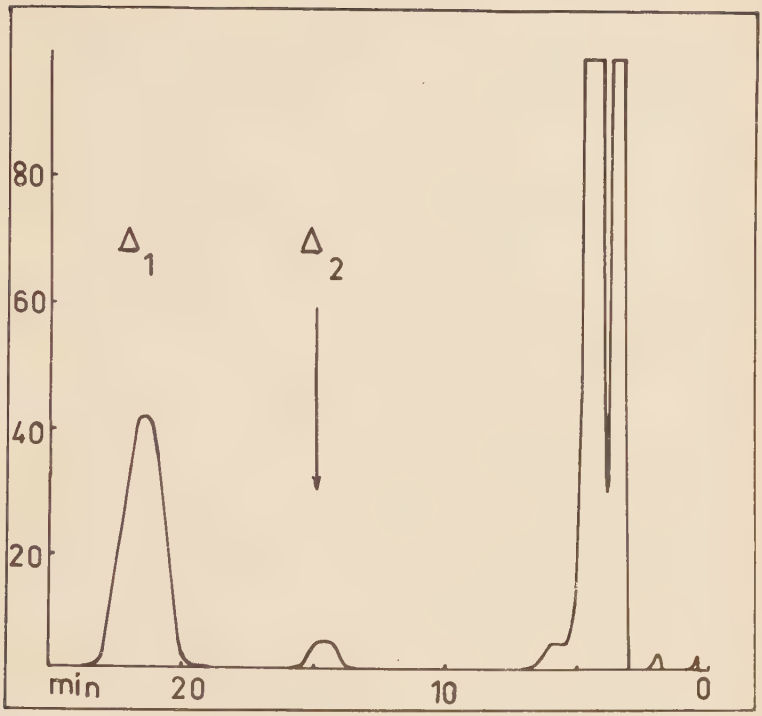
cis-Großansatz	:	1,5 % cis-Äther
		84,6 % trans-Äther
		13,9 % tertiär. Äther
trans-Großansatz:		12,2 % cis-Äther
		17,9 % trans-Äther
		69,9 % tertiär. Äther

C. Verhältnis Cycloolefine : Methyläther.

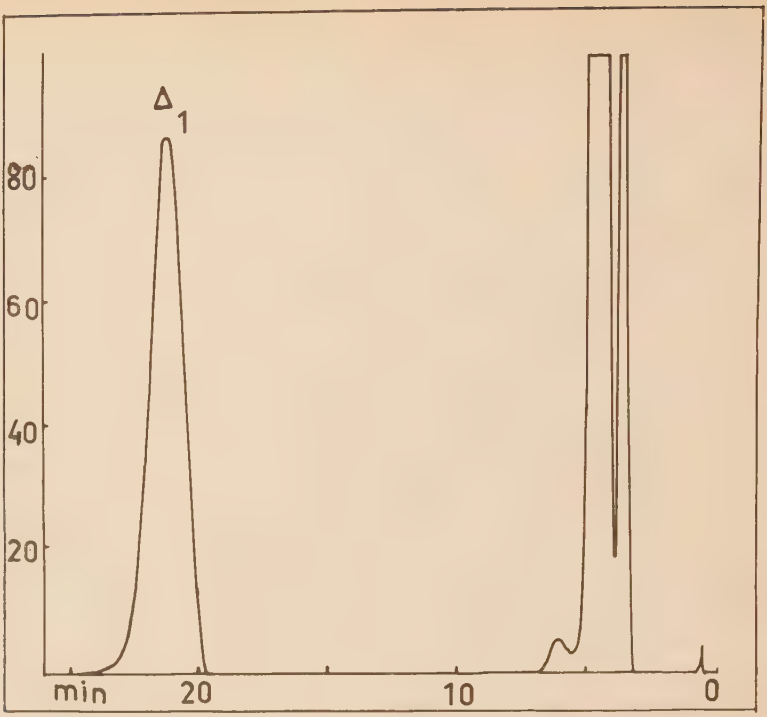
cis-Großansatz	:	26 % Cycloolefine : 74 % Methyläther
trans-Großansatz:		17 % Cycloolefine : 83 % Methyläther

Gaschromatogramme

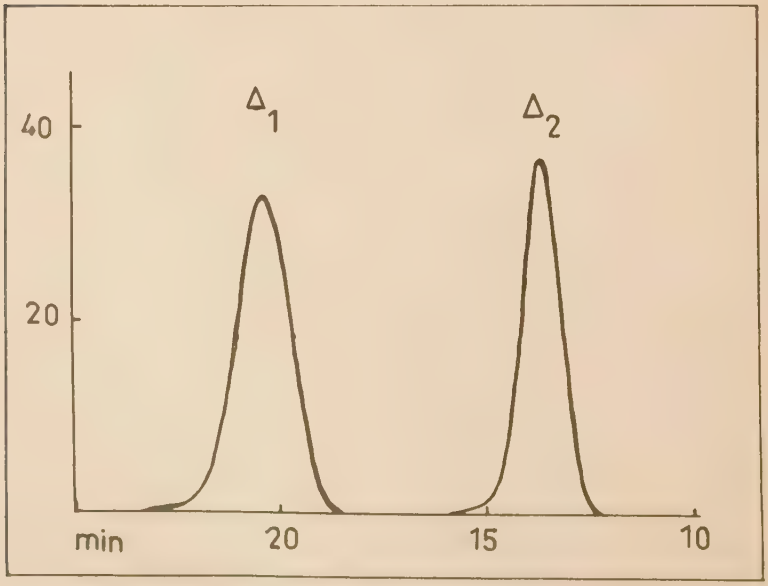
Die Gaschromatogramme der Cycloolefine wurden mit einem Gaschromatographen der Firma Beckman, Modell GC2, aufgenommen. Als Trägergas diente Wasserstoff. Säule: Carbowachs 1500, Temperatur: 30°.
E = 2. Druck: 1,5 at.



Cycloolefine aus dem cis-Großansatz



Cycloolefin aus dem trans-Großansatz.

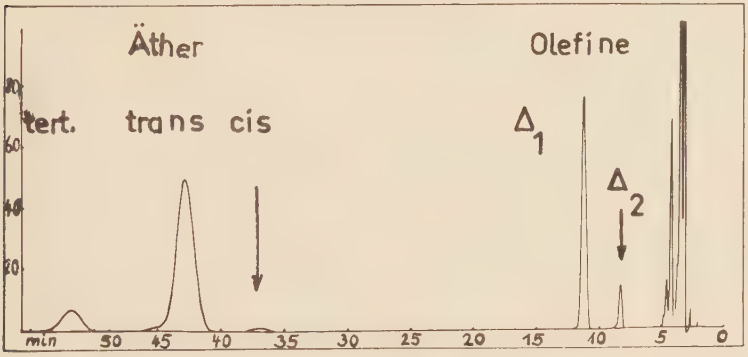


Zusammensetzung des eingewogenen Cycloolefingemisches:

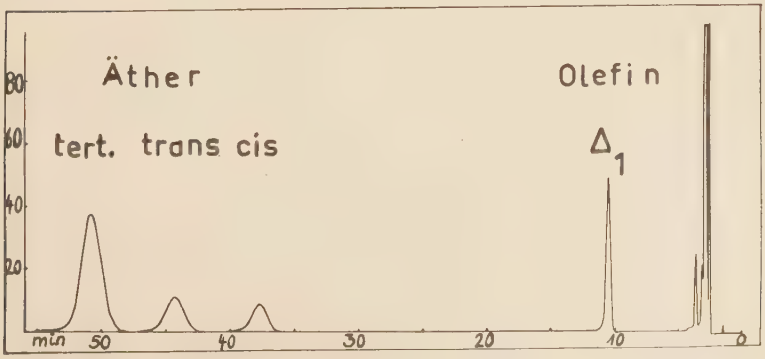
Einwaage: 56,3 mg = 55,4 % Δ_1-Methylcyclopenten, gefunden: 55,45 %.

45,3 mg = 44,6 % Δ_2-Methylcyclopenten, gefunden: 44,5 %.

Die Gaschromatogramme der gaschromatographischen Vollanalysen der Methanolyseprodukte wurden mit einem Gaschromatographen der Firma Perkin-Elmer, Typ 116, aufgenommen. Trägergas: Helium. Säule: Carbowachs 4000, Länge: 10 m. Temperatur: 60°. Druck: 1,5 at. E = 2.



Gaschromatogramm des cis-Großansatzes



Gaschromatogramm des trans-Großansatzes

Darstellung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe

1. Tertiär-1-Methylcyclopentanol-1

Der tertiäre Alkohol wurde durch Grignardierung von Cyclopentanon mit Methylbromid dargestellt und nicht, wie bei N. Zelinsky und S. Nametkin[61] mit Methyljodid. So wurde eine Ausbeute von etwa 80 % erhalten, wogegen mit Methyljodid nur Ausbeuten von 20 % erreicht wurden.

9,0 g Magnesium wurden mit etwas Jod angeätzt, mit 100 ml absolutem Äther versetzt und unter Umrühren am Rückfluß so lange Methylbromid aus einer Bombe eingeleitet, bis alles Magnesium umgesetzt war. Anschließend wurde noch 1/2 Stunde zum Sieden erhitzt. Zu obiger Grignardlösung wurden 30,0 g frisch destilliertes Cyclopentanon - gelöst in 50 ml absolutem Äther - im Laufe von 2 Stunden zugetropft.

Da die Reaktion exotherm verlief, mußte gut gekühlt werden. Anschließend wurde noch 1/2 Stunde zum Sieden erhitzt und dann mit Eisstückchen zersetzt.

Das Magnesiumhydroxyd wurde jedoch nicht mit verdünnter Schwefelsäure gelöst, da hierbei Wasserabspaltung zu befürchten ist.

Daher wurde die ätherische Lösung im Scheidetrichter abgetrennt und das Magnesiumoxyhydrat sechs Mal mit Äther extrahiert, da mit einer starken Oberflächenhaftung am Magnesiumhydroxyd gerechnet werden mußte. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther über eine Glasfüllkörperkolonne abdestilliert. Ein Vorlauf zwischen 40 und 130° enthielt nicht umgesetztes Cyclopentanon. Die Hauptmenge ging bei 140-142° über und kristallisierte langsam in dünnen Nadeln aus. Schmp. 34-37°.
Ausbeute: 28 g = 80 % der Theorie.
Lit. = 70 %.

---

61) N.Zelinsky und S.Nametkin, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 2683 (1902).

Vom tertiären Methylcyclopentanol wurde - in der für die 3,5-Dinitrobenzoate beschriebenen Weise - ein p-Nitrobenzoat hergestellt. Der Ester kristallisierte in weißen Blättchen vom Schmp. 81°.
Analyse: $C_{13}H_{15}NO_4$, Molekulargewicht 249,3.
berechnet: C 62,64 %, H 6,06 %, N 5,6 %.
gefunden : C 61,9 %, H 5,9 %, N 5,77 %.

2. Δ_1- Methylcyclopenten wurde durch milde Wasserabspaltung mittels Kochens mit Jod aus dem tertiären Methylcyclopentanol dargestellt[62].

10,0 g tertiäres Methylcyclopentanol werden mit 0,2 g Jod 1 Stunde am Rückflußkühler auf 145° erhitzt. Anfangs destillierte Wasser ab. Zur Entfernung des überschüssigen Jods wurde nach dem Abkühlen zweimal mit 10 %-iger Natrium/thiosulfatlösung ausgeschüttelt, mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung noch zweimal mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet.

Der Äther wurde sehr langsam über eine lange Glasfüllkörperkolonne abdestilliert. Das Olefin wurde anschließend noch zweimal über Natrium destilliert.
Sdp.: 74-76° (Lit. 75,8°)
Ausbeute: 6,3 g (= 76,8 %).

3. Δ_2- Methylcyclopenten wurde analog dem Δ_2- Isopropylcyclopenten nach G.Crane, O.E.Boord und A.L.Henne[63] aus 1-Chlor-Cyclopenten-2 und Methylmagnesiumbromid hergestellt.

---

62) P.Pelos und A.Reyar, Compt.rend.hebd.Séances Acad.Sci. (Paris) 204, 1350 (1937).

63) G.Crane, C.E.Boord und A.L.Henne, J.Amer.chem.Soc. 67, 1237, (1945).

Das 1-Chloro-Cyclopenten-2 wurde in Anlehnung an die Angaben von G.Krämer und A.Spilker[64] sowie F.Nöldechen[65] durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas bei -25° in eine ätherische Lösung von frisch destilliertem Cyclopentadien hergestellt. Das Reaktionsprodukt wurde nach Beendigung der Chlorwasserstoffaufnahme im Vakuum destilliert.

a) Cyclopentadien

Mit 10,0 g Eisenfeilspänen als Katalysator[66] wurden 100 g rohes Dicyclo-Pentadien zur Depolymerisation im Ölbad auf 220-250° erhitzt. Über eine Glasfüllkörperkolonne wurde das Cyclopentadien bei 40° destilliert und direkt in einem auf -25° gekühlten Reaktionsgefäß aufgefangen.

Vom Dicyclopentadien wurden etwa 60 g Cyclopentadien abdestilliert.

b) 1-Chlor-Cyclopenten-2

In das überdestillierte Cyclopentadien wurde sofort bei -25° bis -30° trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, um eine Repolimerisation zu verhindern. Dabei färbte sich die Lösung von Rosa bis tief Dunkelrot. Nach zwei Stunden hatte die anfangs sehr lebhafte Chlorwasserstoffaufnahme aufgehört. Vor der Destillation im Vakuum wurde langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei sichtlich Chlorwasserstoff abgespalten wurde.

Beim Destillieren färbte sich die Flüssigkeit zuerst dunkelrot, dann dunkelgrün, zuletzt hinterblieb ein stechend riechender schwarzer Rückstand.

Das Chlorcyclopenten-2 ist eine stechend riechende farblose Flüssigkeit.
Sdp_{14} 28°.
Ausbeute: 39,7 g (42 %).

---

64) G.Krämer und A.Spilker, Ber.dtsch.chem.Ges. 29, 554 (1896).
65) F.Nöldechen, J.Amer.chem.Soc. 63, 746 (1941).
66) G.A.Perkins und A.O.Cruz, J.Amer.chem.Soc.49, 417 (1927).

c) Methylmagnesiumbromid

In eine Aufschlämmung von 11,5 g Magnesium mit etwas Jod in 100 ml absolutem Äther wurde aus einer Bombe Methylbromid unter ständigem Rühren am Rückfluß eingeleitet. Nach ungefähr 5 Stunden war das Magnesium gelöst, es wurde noch 1/2 Stunde weiter gerührt.

d) Δ_2- Methylcyclopenten

Zu der obigen Grignard-Lösung (20 % Überschuß) wurde unter ständigem Rühren am Rückfluß eine Lösung von 39,7 g 1-Chlor-Cyclopenten-2 in 150 ml wasserfreiem Äther im Verlauf von 3 Stunden langsam zugetropft. Bei dem exothermen Verlauf der Reaktion mußte gut gekühlt werden. Anschließend wurde 1/2 Stunde am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Eis zersetzt, das Magnesiumoxyhydrat mit verdünnter Schwefelsäure gelöst, die ätherische Schicht abgetrennt und über Calciumchlorid getrocknet. Der Äther wurde über eine hohe Glasfüllkörperkolonne mit Kühlfinger langsam abdestilliert. Ein Vorlauf zwischen 40 und 60° war stechend riechend und färbte sich nach einiger Zeit dunkel. Er bestand wohl zum größten Teil aus nicht umgesetztem 1-Chlorcyclopenten-2.

Die Hauptmenge ging zwischen 63 und 65° über und war eine farblose stark riechende Flüssigkeit.
Sdp. 63-65° (Lit. 65°).
Ausbeute: 12,3 g (39,3 %).

Darstellung der Methyläther des cis- und trans-o-Methylcyclopentanols und des tertiären Methylcyclopentanols

Die Äther wurden aus den reinen isomeren Alkoholen nach der Methode von Müller-Rundel[67] mit Diazomethan und Bortrifluorid als Katalysator dargestellt.

---

67) E.Müller und W.Rundel, Z.Angew.Chemie 70, 105 (1958).

Bei einem ersten Versuch wurde die ätherische Lösung des Alkohols (während der ganzen Reaktion) auf +5° abgekühlt, was aber nur einen unvollständigen Umsatz zuließ. Die Verunreinigung des Äthers mit Alkohol wurde im Infrarot-Spektrum leicht nachgewiesen.
Die Äther wurden nun bei Zimmertemperatur dargestellt.

Jeweils etwa 15 ml einer 0,065 molaren Diazomethanlösung, die auf 0° abgekühlt war, wurde langsam am Rückfluß unter dauerndem Rühren zu der ätherischen Lösung des Alkohols, die mit 3 ml Bortrifluorid-Ätherat-Lösung versetzt war, getropft. Die Diazomethanlösung wurde so langsam zugetropft, daß der Äther gerade nicht zum Sieden kam. Dabei wurde mit einem Überschuß von etwa 100 % Diazomethan gearbeitet.

Nachdem etwa die theoretische Menge Diazomethanlösung zugesetzt war, begann sich langsam weißes Polymethylen abzuscheiden. Zum Schluß wurden einige ml Wasser zugegeben, umgeschüttelt, vom Polymethylen abfiltriert und die ätherische Lösung je zweimal mit 2 n Sodalösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Um den Methyläther von evtl. nicht umgesetztem Alkohol abzutrennen, wurde der Äther einer Säulenchromatographie unterworfen. Dazu wurde die ätherische Lösung auf eine Säule gegeben, die mit 150 g Aluminiumoxyd "Woelm"- neutral, Aktivitätsstufe I, gefüllt war. Es wurde mit einer Pentan-Äthermischung 9+1 eluiert. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und der dem Chromatographierohr aufgesetzte Tropftrichter mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Es wurde so lange eluiert, bis das Eluat den charakteristischen Geruch des Äthers nicht mehr aufwies und dann das Lösungsmittel über eine 1 m lange Glasfüllkörperkolonne mit Kühlfinger vorsichtig entfernt. Der Methyläther wurde bei guter Kühlung aus einer Mikrodestillationsapparatur destilliert.

a) Ätherische Diazomethanlösung

10,0 g Nitrosomethylharnstoff vom Schmp. 124° wurden in kleinen Anteilen unter Umschwenken in 100 ml reinen Äther ein-

getragen, der mit 30 ml auf +5° gekühlter, 40 %-iger Kalilauge unterschichtet war. Nach etwa 1/4 Stunde war der Nitrosomethylharnstoff zersetzt und eine intensiv gelb gefärbte Diazomethanlösung entstanden. Die ätherische Lösung wurde von der Kalilauge abgetrennt, mit Äther ausgeschüttelt und über Ätznatron etliche Stunden getrocknet.

Die Diazomethanlösung wurde bei 0° im Eisschrank aufbewahrt. Sie hatte einen ungefähren Gehalt von 65 mMol; eine Gehaltsbestimmung wurde nicht durchgeführt, da mit einem Überschuß von etwa 100 % gearbeitet wurde.

b) Methyläther des tertiären Methylcyclopentanols

10,0 g tertiär. Methylcyclopentanol wurden in 50 ml Äther gelöst, 2 ml BF_3- Ätherat zugesetzt und 300 ml ätherische Diazomethanlösung im Laufe von 4 Stunden unter Rühren zugetropft. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgte wie oben beschrieben.
Ausbeute: 3,2 g.
Sdp. 115°.

c) Methyläther des trans-1-Methylcyclopentanols-2

1,0 g trans-1-Methylcyclopentanol-2 wurde in 20 ml Äther gelöst, 2 ml BF_3- Ätherat zugefügt und 100 ml ätherische Diazomethanlösung im Laufe von 2 Stunden unter Rühren am Rückfluß zugetropft. Aufarbeitung und Reinigung wie oben.
Ausbeute: etwa 0,1 g (3 Tropfen).
Sdp. 126°.

d) Methyläther des cis-1-Methylcyclopentanols-2

1,0 g sterisch einheitliches cis-Methylcyclopentanol-2 wurden in 20 ml Äther gegeben, 2 ml BF_3- Ätherat zugefügt und 100 ml ätherische Diazomethanlösung im Laufe von 2 Stunden zugetropft. Aufarbeitung und Reinigung wie oben.
Sdp. 125°.
Ausbeute: 0,1 g (3 Tropfen).

Bestimmung der Viskositäten von cis- und trans-1-Methylcyclopentanol-2

Es sollte untersucht werden, ob sich die Viskositäten der obigen Alkohole ebenso deutlich unterscheiden, wie bei anderen isomeren Alkoholen[68], um darauf eventuell eine Methode zur Analyse von Alkoholgemischen aufzubauen.

Für die Untersuchungen wurde ein Kapillarviscosimeter nach Ostwald[69] verwendet, das von A. Hubele[18] gebaut worden war.

Als Vorarbeit mußte die Kapillarkonstante der Viskosimeter-Kapillare an Hand einer Eichsubstanz bekannter Viskosität ermittelt werden. Dazu wurde eine 40 %-ige wässrige Rohrzuckerlösung mit bekannter Viskosität[70] verwendet, die größenordnungsmäßig eine mit der zu messenden Substanz vergleichbare Durchlaufzeit hat.

Die Kapillarkonstante konnte nach genauen Dichtemessungen sowie Bestimmung der Auslaufzeiten der Rohrzuckerlösung nach der reduzierten Form der Poiselle-Hagenbachgleichung[2]:

$$c = \eta / dt$$

errechnet werden, wobei c = Kapillarkonstante, d = Dichte und t = Auslaufzeit der Flüssigkeit in sec.

Die Eichung des Viskosimeters wurde bei 20° durchgeführt. Dazu wurde die Dichte einer 40 %-igen Rohrzuckerlösung in einem 25-ml-Pyknometer 5 mal gemessen (d_4^{20} = 1,14449).

Die Ermittlung der Auslaufzeit war etwas schwieriger, im Mittel wurden bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 143 sec Abweichungen von ± 2,2 sec gemessen. Bei insgesamt 15 Messungen konnte eine Durchlaufzeit von 143,3 sec festgestellt werden.

---

68) s. Anmerkung 18.

69) E.Hagen, Poggendorfs Ann. 46, 437 (1839). J.L.M.Poiseuille A.Ch. (3) 7, 50 (1843).

70) E.C.Bingham und R.F.Jackson, J.Franklin Inst. 183, 229 (1917) und C. 1920 II, 578.

Die aus der Auslaufzeit und der Dichte errechnete Kapillarkonstante $c_{(20^o)} = 0,03675$.

Berechnung der Viskositäten der reinen Alkohole

Aus den Dichten und Auslaufzeiten der Alkohole wurden die Viskositäten berechnet:

a) cis-1-Methylcyclopentanol-2

$d_4^{20} = 0,93125$, $n_D^{20} = 1,4520$; $MR_D = 28,96$.

Auslaufzeit 419,0 sec (Mittel aus 10 Messungen), daraus

$\eta_{20} = 15,4$

b) trans-1Methylcyclopentanol-2

$d_4^{20} = 0,91857$; $n_D^{20} = 1,4470$; $MR_D = 29,08$

Auslaufzeit = 492,9 sec (Mittel aus 10 Messungen), daraus

$\eta_{20} = 18,11$

Das Prinzip des Viskosimeters und der Meßmethodik sei hier nur kurz angedeutet: Mit einer Stoppuhr wird die Zeit gemessen, die eine bestimmte Flüssigkeitsmenge benötigt, um eine Kapillare bei konstanter Temperatur zu durchlaufen. Die Temperatur wurde in einem großen, mit Wasser gefüllten Glasgefäß, in das die Kapillare eingebracht wurde und das mit einem Umlaufthermostaten verbunden war, auf $\pm 0,05^o$ konstant gehalten.

Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der 1,2-Methylcyclopentanole

Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit einem Dielkometer der Fa. Haardt & Co., Köln, ermittelt.

Das Gerät arbeitet nach der sog. Überlagerungsmethode. Zwei elektrische Hochfrequenzsender sind miteinander gekoppelt. Im Schwingkreis I sind zwei Drehkondensatoren und eine Meßzelle,

deren Kapazität zu bestimmen ist, nebeneinander geschaltet. Sender II erzeugt eine elektromagnetische Schwingung mit einer Wellenlänge von 300 m. Durch Verstellen der Drehkondensatoren kann die Wellenlänge von Sender I auf die des Senders II abgestimmt werden; bei völliger Frequenzabstimmung löschen sich die Schwingungen der beiden Sender durch Überlagerung aus. Der Drehkondensator nimmt bei völliger Frequenzabstimmung auf einer Skala eine bestimmte Stellung ein, die von der Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeit in der Meßzelle abhängt.

Auf der Abszisse eines Diagramms werden die Skalenteile des Drehkondensators bei völliger Frequenzabstimmung, auf der Ordinate die bekannten Dielektrizitätskonstanten der Testsubstanzen aufgetragen. Daraus ergibt sich eine Eichkurve, von der man, wenn der Abszissenwert durch die Messung bekannt ist, sofort die zugehörige Dielektrizitätskonstante ablesen kann.

Als Eichflüssigkeiten wurden Äthylenchlorid und Chlorbenzol verwendet.

Die Meßzelle mußte wegen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten an einen Umlaufthermostaten angeschlossen werden. Die Messungen wurden bei $20^{\circ} \pm 0{,}05^{\circ}$ durchgeführt.

Eichflüssigkeit	Skalenteile bei 20°	DK_{20}
Äthylenchlorid	47,1	10,45
Chlorbenzol	26,5	5,73
cis-o-Methylcyclopentanol	45,75	10,2
trans-Methylcyclopentanol	63,2	14,2

Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der o-Methylcyclohexanole[71)]

Zum Vergleich wurden die DK- Werte der o-Methylcyclohexanole bestimmt. Als Eichsubstanzen wurden Äthylenchlorid und Chlorbenzol verwendet.

---

71) Die reinen Alkohole wurden in freundlicher Weise von Herrn Dipl.Chemiker Dr. Adolf Hubele zur Verfügung gestellt.

Substanz	Skalenteile am DK-Meter	DK- Werte
Äthylenchlorid	46,5	10,54
Chlorbenzol	26,0	5,73
cis-4-Methylcyclohexanol-2	39,2	8,85
trans-4-Methylcyclohexanol-2	72,7	16,75

Vergleich der physikalischen Konstanten der 1-Methylcyclopentanole-und-hexanole-2

Ring		Sdp	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	DK_{20}	$(c.P.)_{20}$
6	cis	60,4° 12 mm	0,93600	1,4653	33,76	8,85	18,08
	trans	66,7° 12 mm	0,92472	1,4616	33,96	16,75	37,13
5	cis	79-80° 70mm	0,93125	1,4520	28,96	10,2	15,4
	trans	79° 65mm	0,91857	1,4470	29,08	14,2	18,1

Schmelzpunktsdiagramm der p-Nitrobenzoate der 1-Methylcyclopentanole-2

Die p-Nitrobenzoate wurden - in der für die 3,5 Dinitrobenzoate beschriebenen Weise - dargestellt. Für jeden Schmelzpunkt sind 3 Punkte angegeben: Sinterpunkt (S), Meniskuspunkt (M) und Klarpunkt (K).

%-Gehalt cis-Ol	Schmelzpunkt (S)	(M)	(K)
0	68,5 -	68,9 -	69,3
21,1	56,8 -	61,6 -	65,2
30,9	50,1 -	58,0 -	62,9
52,0	43,3 -	46,7 -	52,3
70,8	43,5 -	45,9 -	48,4
78,0	44,2 -	46,8 -	48,8
85,1	45,5 -	47,8 -	48,8
100,0	48,7 -	49,1 -	49,4

Lebenslauf

Am 11.August 1931 wurde ich, Eugen Herbert Mögle, als Sohn des Betriebsleiters Eugen Mögle und seiner Ehefrau Sofie geb. Hammer, in Ludwigsburg geboren. Von 1938 bis 1942 besuchte ich die Volksschule in Kornwestheim, anschließend die Mörike-oberschule und das Gymnasium in Ludwigsburg, wo ich 1951 die Reifeprüfung ablegte.

Vom Oktober 1951 bis zum Herbst 1953 arbeitete ich als Praktikant in der Bahnhofapotheke Waiblingen, das Vorexamen legte ich im Herbst 1953 in Stuttgart ab. Ich begann sofort mit dem Pharmaziestudium am Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Tübingen und legte dort im Sommersemester 1956 das pharmazeutische Staatsexamen ab. Anschließend begann ich am selben Institut unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.W. Hückel mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren W. Hückel, E.Müller, G.Wittig, W.Schmidt, M.Kiese, E.Bünning, W.Zimmermann, W.Kossel, A.Butenandt, G.Weitzel und Herr Dozent Dr. K.Hummel.

Im Frühjahr 1957 verheiratete ich mich mit Frl. Apothekerin Elisabeth Kraus, wir eröffneten in Kornwestheim eine Medizinaldrogerie. Inzwischen bin ich Vater zweier Kinder.

Photodruck und Buchbinderarbeit der Photocopie GmbH., Stuttgart